Über Synthesen und Umsetzungen von heteroaromatischen β- Chloraldehyden

---

von

Heinz Hacker

aus Nürnberg

1966

1966 W 189

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535727_0022

Ueber Synthesen und Umsetzungen von heteroaromatischen β-Chloraldehyden

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich - Alexander - Universität
Erlangen - Nürnberg

zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von

Heinz Hacker
aus Nürnberg

Als Dissertation genehmigt
von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK - LEIDEN -

Tag der mündlichen Prüfung: 20. Juli 1966
Dekan: Universitätsprofessor Dr. E. Wirth
Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. H. Fießelmann
Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. H. J. Bestmann

Meiner Frau, sowie meinen Großeltern
in Dankbarkeit gewidmet.

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. H. Fießelmann

danke ich herzlich für die Anregung zu dieser Arbeit, seine wertvollen Ratschläge und die stets freundliche Unterstützung bei ihrer Durchführung.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Zusammenfassung	1
Theoretischer Teil	
Abschnitt I	
1) Darstellung heteroaromatischer 3-Chlor-2-aldehyde	3
2) IR-Spektren der dargestellten heteroaromatischen 3-Chlor-2-aldehyde I, II, III, IV, V und VI	7
Tabelle 1: Die wichtigsten Banden der sechs IR-Spektren	10
Tabelle 2: Uebersicht über die dargestellten 3-Chlor-2-aldehyde	13
3) Umsetzungen mit Thioglykolsäuremethylester	13
4) Verseifung der dargestellten Ester zu den entsprechenden Carbonsäuren	17
5) Darstellung der Grundkörper	18
6) Farbreaktionen	19
7) IR-Spektren der Grundkörper IX, XII und XV	19
Tabelle 3: Die wichtigsten Banden der drei IR-Spektren	20
Tabelle 4: Uebersicht über Abschnitt I/3)-6)	22
8) Oxydation des 3-Chlor-benzofuran-2-aldehyds (I)	23
9) 3-Chlor-benzofuran-2-carbonsäuremethylester (XVII)	23
10) Darstellung der Nitrile des 3-Chlor-benzofuran-2-aldehyds und des 3-Chlor-thionaphthen-2-aldehyds	24
11) IR-Spektren der in Abschnitt I/10) beschriebenen Verbindungen	25
Tabelle 5: Die wichtigsten Banden der drei IR-Spektren	26
12) Versuch der Umsetzung des 3-Chlor-benzofuran-2-carbonsäuremethylesters (XVII), des 3-Chlor-2-cyano-benzofurans und des 3-Chlor-2-cyano-thionaphthens (XXI) mit Thioglykolsäuremethylester	28
13) Umsetzungen der 3-Chlor-2-aldehyde I, IV und V mit Phenacylmercaptan	30

Seite

IR-Spektren der in Abschnitt I/13) besprochenen Verbindungen 31

Tabelle 6: Die wichtigsten Banden der drei IR-Spektren 32

Tabelle 7: Uebersicht über Abschnitt I/13) 33

14) Umsetzungen mit Mercaptanen 33

15) Umsetzungen mit Hydrazin und Phenylhydrazin 34

16) 2-Methyl-3-chlor-benzofuran (XXX) 37

17) [3-Chlorthionaphthyliden-(2)] -2-thionaphthenon-3 (XXXI) 38

18) Ringschlußversuche mit Sarcosin und Glycinester 39

Abschnitt II

Beschreibung einer neuen Synthese zur Darstellung mehrfach kondensierter Thiophenringsysteme mit gegenständigen S-Atomen 40

1) Umsetzungen mit Thioglykolsäure 43

2) Oxydation der Formylgruppe der unter II/1) beschriebenen Verbindungen 44

3) Veresterung der unter II/2) beschriebenen Dicarbonsäuren 45

4) Dieckmann Ringschluß 45

5) Verseifung und Decarboxylierung der unter II/4) beschriebenen Verbindungen 46

6) IR-Spektren der unter II/5) besprochenen Verbindungen 47

Tabelle 8: Die wichtigsten Banden der unter II/6) besprochenen drei IR-Spektren 49

7) Oxydation und Reduktion der unter II/5) beschriebenen 3-Hydroxyverbindungen 50

8) Darstellung der 3-Chlor-2-aldehyde aus den unter II/5) beschriebenen 3-Hydroxyverbindungen 52

9) IR-Spektren der unter II/8) beschriebenen 3-Chlor-2-aldehyde XLVII, XLVIII und XLIX 52

Tabelle 9: Die wichtigsten Banden der drei IR-Spektren 54

10) Ringschluß mit Thioglykolsäuremethylester 54

11) Verseifung der unter II/10) beschriebenen Ester 55

12) Darstellung der Grundkörper 55

13) IR-Spektren der Grundkörper 58

Tabelle 10: Die wichtigsten Banden der beiden IR-Spektren 58

Seite

Tabelle 11: Uebersicht über Abschnitt II/1)-12) 59

14) Umsetzungen der unter II/8) beschriebenen 3-Chlor-2-aldehyde XLVII und XLVIII mit Phenacylmercaptan 61

15) IR-Spektren der unter II/14) beschriebenen 2-Benzoylverbindungen 63

Tabelle 12: Die wichtigsten Banden der beiden IR-Spektren 63

16) Tabelle 13: Uebersicht über die Ringschlüsse mit Phenacylmercaptan 64

Abschnitt III

Darstellung heteroaromatischer 3-Amino-2-carbonsäuremethylester. 65

1) Umsetzungen mit Hydroxylamin 67

2) Ueberführung der unter III/1) beschriebenen Aldoxime in die entsprechenden Nitrile 68

3) Veresterung der freien Carboxylgruppe mittels Diazomethan 69

4) Dieckmann Ringschluß 70

Tabelle 14: Uebersicht über die in Abschnitt III beschriebenen Verbindungen 71

Abschnitt IV

Versuche weiterer Chloraldehydsynthesen. Umsetzungen mit 2-Chlor-dihydroresorcin (LXIX) 71

1) Umsetzungen mit 2-Chlor-dihydroresorcin (LXIX) 72

2) Umsetzung von o-Aminothiophenol mit 2-Chlor-dihydroresorcin 75

3) IR-Spektren der in Abschnitt IV/2) beschriebenen Verbindungen LXXII, LXXIII, LXXIV und LXXV. UV-Spektrum des 4-Oxo-1,2,3,4-tetrahydro-phenthiazins (LXXII) 79

Tabelle 15: Die wichtigsten Banden der unter IV/3) besprochenen IR-Spektren 80

4) Umsetzungen von 2-Chlor-dihydroresorcin (LXIX) mit Thiophenolen 84

Tabelle 16: Uebersicht über die in Abschnitt IV beschriebenen neuen Verbindungen 86

Experimenteller Teil

Darstellung der Ausgangsstoffe

1) Cumaran-3-on 88

Seite

2) Indoxyl 89

3) 3-Hydroxy-thieno(3,2-b)thiophen 90

4) 3-Hydroxy-thionaphthen 91

5) 3-Hydroxy-6-methoxy-thionaphthen und 3-Hydroxy-6-chlor-4-methyl-thionaphthen 92

Abschnitt I

1) 3-Chlor-benzofuran-2-aldehyd (I) 92

3-Chlor-indol-2-aldehyd (II) 93

3-Chlor-2-formyl-thieno(3,2-b)thiophen (III) 93

3-Chlor-thionaphthen-2-aldehyd (IV) 94

3-Chlor-6-methoxy-thionaphthen-2-aldehyd (V) 95

3,6-Dichlor-4-methyl-thionaphthen-2-aldehyd (VI) 96

3) 2-Carbomethoxy-thieno(3,2-b)benzofuran (VII) 96

2-Carboxy-thieno(3,2-b)benzofuran (VIII) 97

Thieno(3,2-b)benzofuran (IX) 98

2-Carbomethoxy-thieno(3,2-b)thionaphthen (X) 99

2-Carboxy-thieno(3,2-b)thionaphthen (XI) 100

Thieno(3,2-b)thionaphthen (XII) 100

6-Chlor-8-methyl-2-carbomethoxy-thieno(3,2-b)-thionaphthen (XIII) 101

6-Chlor-8-methyl-2-carboxy-thieno(3,2-b)thio-naphthen (XIV) 102

6-Chlor-8-methyl-thieno(3,2-b)thionaphthen (XV) 102

8) 3-Chlor-benzofuran-2-carbonsäure (XVI) 103

9) 3-Chlor-benzofuran-2-carbonsäuremethylester (XVII) 104

10) Aldoxim des 3-Chlor-benzofuran-2-aldehyds (XVIII) 104

Aldoxim des 3-Chlor-thionaphthen-2-aldehyds (XIX) 105

3-Chlor-2-cyano-benzofuran (XX) 105

O-Acetat des 3-Chlor-thionaphthen-2-aldehyd-oxims (XII) 106

3-Chlor-2-cyano-thionaphthen (XXI) 106

13) 2-Benzoyl-thieno(3,2-b)benzofuran (XXIII) 107

2-Benzoyl-thieno(3,2-b)thionaphthen (XXIV) 108

2-Benzoyl-6-methoxy-thieno(3,2-b)thionaphthen (XXV) 108

14) 3-(Aethyl-mercapto)-benzofuran-2-aldehyd (XXVI) 109

3-(n-Butyl-mercapto)-benzofuran-2-aldehyd (XXVII) 109

Seite

15) Azin des 3-Chlor-benzofuran-2-aldehyds (XXVIII) 110

Azin des 3-Chlor-thionaphthen-2-aldehyds (XXIX) 111

16) 3-Chlor-2-methyl-benzofuran (XXX) 111

17) [3'-Chlorthionaphthyliden-(2')] -2-thionaphthenon-3 (XXXI) 112

Abschnitt II

1) 3-(Carboxy-methyl-mercapto)-benzofuran-2-aldehyd (XXXII) 112

3-(Carboxy-methyl-mercapto)-thionaphthen-2-aldehyd (XXXIII) 113

3-(Carboxy-methyl-mercapto)-2-formyl-thieno-(3,2-b)thiophen (XXXIV) 114

2) 3-(Carboxy-methyl-mercapto)-benzofuran-2-carbonsäure (XXXV) 114

3-(Carboxy-methyl-mercapto)-thionaphthen-2-carbonsäure (XXXVI) 115

3-(Carboxy-methyl-mercapto)-2-carboxy-thieno-(3,2-b)thiophen (XXXVII) 116

3) 3-(Carbomethoxy-methyl-mercapto)-benzofuran-2-carbonsäuremethylester (XXXVIII) 116

3-(Carbomethoxy-methyl-mercapto)-thionaphthen-2-carbonsäuremethylester (XXXIX) 117

3-(Carbomethoxy-methyl-mercapto)-2-carbomethoxy-thieno(3,2-b)thiophen (XL) 117

4) 3-Hydroxy-2-carbomethoxy-thieno(3,2-b)benzofuran (XLI) 117

3-Hydroxy-2-carbomethoxy-thieno(3,2-b)thionaphthen (XLII) 117

3-Hydroxy-2-carbomethoxy-thieno(3,2-b:4,5-b')dithiophen (XLIII) 118

5) 3-Hydroxy-thieno(3,2-b)benzofuran (XLIV) 118

3-Hydroxy-thieno(3,2-b)thionaphthen (XLV) 119

3-Hydroxy-thieno(3,2-b:4,5-b')dithiophen (XLVI) 119

7) Benzofuro-(3,2-b)-thiophenindigo (LVIII) 120

Thionaphtheno-(3,2-b)-thiophenindigo (LVIX) 120

Thieno(3,2-b)thiopheno-(3,2-b)thiophenindigo (LX) 120

Thieno(3,2-b:4,5-b')dithiophen 121

8) 3-Chlor-2-formyl-thieno(3,2-b)benzofuran (XLVII) 121

3-Chlor-2-formyl-thieno(3,2-b)thionaphthen (XLVIII) 122

3-Chlor-2-formyl-thieno(3,2-b:4,5-b')dithiophen (XLIX) 122

Seite

10) 2-Carbomethoxy-thieno(3,2-b)-benzofuro(4,5-b')-thiophen (L) 123

2-Carbomethoxy-thieno(3,2-b:5,4-b':5',4'-b")trithiophen (LI) 124

11) 2-Carboxy-thieno(3,2-b)-benzofuro(4,5-b')thiophen (LII) 124

2-Carboxy-thieno(3,2-b:5,4-b':5',4'-b")trithiophen (LIII) 125

12) Thieno(3,2-b)-benzofuro(4,5-b')thiophen (LIV) 125

Thieno(3,2-b:5,4-b':5',4'-b")trithiophen (LV) 126

14) 2-Benzoyl-thieno(3,2-b)-benzofuro(4,5-b')thiophen (LVI) 126

2-Benzoyl-thieno(3,2-b)-thionaphtheno(4,5-b')thiophen (LVII) 127

Abschnitt III

1) 3-(Carboxy-methyl-mercapto)-benzofuran-2-aldehydoxim (LXI) 127

3-(Carboxy-methyl-mercapto)-thionaphthen-2-aldehydoxim (LXII) 128

2) 3-(Carboxy-methyl-mercapto)-2-cyano-benzofuran (LXIII) 129

3-(Carboxy-methyl-mercapto)-2-cyano-thionaphthen (LXIV) 129

3) 3-(Carbomethoxy-methyl-mercapto)-2-cyano-benzofuran (LXV) 129

3-(Carbomethoxy-methyl-mercapto)-2-cyano-thionaphthen (LXVI) 130

4) 3-Amino-2-carbomethoxy-thieno(3,2-b)benzofuran (LXVII) 130

3-Amino-2-carbomethoxy-thieno(3,2-b)thionaphthen (LXVIII) 131

Abschnitt IV

1) 2-Chlor-dihydroresorcin (LXIX) 132

7-Oxo-2-amino-4,5,6,7-tetrahydro-benzthiazol (LXX) 132

7-Oxo-2-acetamino-4,5,6,7-tetrahydro-benzthiazol (LXXI) 133

2) 4-Oxo-1,2,3,4-tetrahydro-phenthiazin (LXXII) 134

1-(Phenylimino)-cyclohexen(2)-ol(3) (LXXIII) 134

1-(Phenylimino)-2-chlor-cyclohexen(2)-ol(3) (LXXIV) 135

1-(2'-Amino-phenylimino)-2-chlor-cyclohexen(2)-ol(3) (LXXV) 135

Seite

4) 2-Phenyl-mercapto-cyclohexandion(1,3) (LXXVI) 136

2-(2'-Carbomethoxy-phenyl-mercapto)-cyclohexandion(1,3) (LXXVII) 136

2-(3'-Methoxy-phenyl-mercapto)-cyclohexandion(1,3) (LXXVIII) 137

Zusammenfassung.

Die vorliegende Arbeit beschreibt zuerst die Darstellung von 3-Chlor-2-aldehyden kondensierter, sauerstoff-, stickstoff-, bzw. schwefelhaltiger, heterocyclischer Ringsysteme. Durch Anwendung einer modifizierten Vilsmeier-Synthese auf heterocyclische β-Ketoverbindungen mit reaktionsfähiger Methylengruppe in α-Stellung gelang es 3-Chlor-benzofuran-2-aldehyd, 3-Chlor-indol-2-aldehyd, 3-Chlor-2-formyl-thieno-(3,2-b)thiophen, 3-Chlor-thionaphthen-2-aldehyd, 3-Chlor-6-methoxy-thionaphthen-2-aldehyd und 3,6-Dichlor-4-methyl-thionaphthen-2-aldehyd darzustellen.
Anschließend wird über die Umsetzungen dieser 3-Chlor-2-aldehyde mit Thioglykolsäuremethylester, Thioglykolsäure, Phenacylmercaptan, Aethylmercaptan und Butylmercaptan berichtet. Die Umsetzungen mit Hydrazinhydrat wurden im alkalischen und sauren Medium untersucht.
Die Umsetzungen der 3-Chlor-2-aldehyde mit Thioglykolsäuremethylester und Natriummethylat in abs. Methanol führten unter Ringschluß zu Thiophen-2-carbonsäuremethylestern mit in 4,5-Stellung ankondensierten Ringen. Deren Verseifung ergab die entsprechenden Carbonsäuren und deren Decarboxylierung die entsprechenden 4,5-substituierten Thiophenhomologen. So konnte das Thieno(3,2-b)benzofuran, das Thieno-(3,2-b)thionaphthen und das 6-Chlor-8-methyl-thieno(3,2-b)-thionaphthen dargestellt werden.
Die Umsetzung mit Thioglykolsäure führte zu den entsprechenden 3-(Carboxy-methyl-mercapto)-2-aldehyden. Die anschließende Oxydation der Formylgruppe zur entsprechenden Carbonsäure, die Veresterung der beiden Carboxylgruppen und der nachfolgende intramolekulare Dieckmann-Ringschluß

führte über die Stufe des entsprechenden 3-Hydroxy-2-carbonsäuremethylesters zu 3-Hydroxythiophenen mit in 4,5-Stellung ankondensierten Ringen. Durch nochmalige Anwendung unserer modifizierten Vilsmeier-Synthese gelang die Darstellung der 3-fach kondensierten, heteroaromatischen 3-Chlor-2-aldehyde. Deren Umsetzung mit Thioglykolsäuremethylester, bzw. Phenacylmercaptan führte unter Ringschluß zu 4-fach kondensierten, heteroaromatischen Ringsystemen. Die dem Naphthacen der Benzolreihe entsprechenden Verbindungen Thieno(3,2-b)-benzofuro(4,5-b')thiophen und Thieno(3,2-b:5,4-b':5',4'-b")trithiophen wurden dargestellt. Diese Umsetzungen stellen eine neue Synthese zur Darstellung mehrfach kondensierter, heteroaromatischer Ringsysteme dar, die mindestens zwei Thiophenkerne mit gegenständigen S-Atomen enthalten.

Durch Abwandlung dieser Synthese, dh. Ueberführung der Formylgruppe der 3-(Carboxy-methyl-mercapto)-2-aldehyde in das entsprechende Nitril, Veresterung der freien Carboxylgruppe anschließendem intramolekularen Dieckmann-Ringschluß, gelang die Darstellung von 3-Amino-thiophen-2-carbonsäuremethylester mit in 4,5-Stellung ankondensierten Ringen. Weiterhin wurden die Umsetzungen des bei Beginn dieser Arbeit in der Literatur nicht beschriebenen 2-Chlor-dihydroresorcins mit Thiophenolen und Thioharnstoff untersucht. Bei den dabei erhaltenen Reaktionsprodukten wurden zum Teil Ringschlußversuche angestellt und die Struktur untersucht.

Um zusätzliche Aussagen über die dargestellten Verbindungen machen zu können, wurden von den Wichtigsten IR-Spektren aufgenommen.

Theoretischer Teil.

I. 1) Darstellung heteroaromatischer 3-Chlor-2-aldehyde.

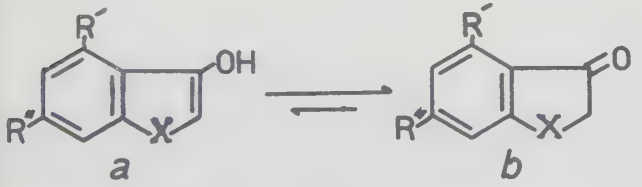
Als Ausgangsprodukte für die in dieser Arbeit beschriebenen Umsetzungen wurden 3-Chlor-2-aldehyde kondensierter, sauerstoff-, stickstoff-, bzw. schwefelhaltiger, heterocyclischer 5-Ringsysteme dargestellt. Eine von H. Fießelmann und K. H. Schmidt[1] beschriebene, modifizierte Vilsmeier-Synthese wurde für die bei dieser Arbeit auftretenden Erfordernisse überarbeitet und bereits in der dieser Arbeit vorangegangenen Diplomarbeit[2] beschrieben. Bislang fand sich in der Literatur kein Hinweis auf derartige, nach unserem relativ einfachen Verfahren dargestellte, heteroaromatische 3-Chlor-2-aldehyde. Erst in neuerer Zeit stellten F. Dallacker und W. Korb[3] den 3-Chlor-6-methoxy-benzofuran-2-aldehyd nach einer von unserem Verfahren abweichenden Methode dar, ohne jedoch dessen Reaktionen genauer zu untersuchen.

Eine Reihe von Autoren beschreiben die direkte Formylierung eines heterocyclischen Fünfringes nach Vilsmeier. So synthetisierten Vu Thi Suu, N. P. Buu-Hoi und Dat Xuong[4] das 2-Formylbenzofuran, G. F. Smith[5] das 3-Formylindol und A. W. Weston und R. G. Michaelis jr.[6] den Thiophen-2-aldehyd. A. Sveshnikov und I. Levkoev[7] formylierten 3-Hydroxy-thionaphthen und erhielten den 3-Hydroxy-thionaphthen-2-aldehyd. In den Arbeiten von Z. Arnold und J. Zemlicka[8] sind Umsetzungen einiger aliphatischer, gemischt aliphatisch-aromatischer Ketone und Cyclanone zu β-Chlorvinylaldehyden beschrieben. W. Ziegenbein und W. Lang[9] schließlich setzten einige Cyclanone: Cyclopentanon, -hexanon, -heptanon, -octanon und α-Naphthenon zu den entspre-

chenden β-Chlor-vinylaldehyden um.

Meist unterscheiden sich alle diese Synthesen von der von uns durchgeführten dadurch, daß meist ohne $POCl_3$-Ueberschuß bei relativ niedrigen Temperaturen (um 60°C) und oftmals in einem chlorhaltigen Lösungsmittel wie Dichloräthan (z.B. [9]) oder Dichlorbenzol (z.B. [5]) gearbeitet wird.

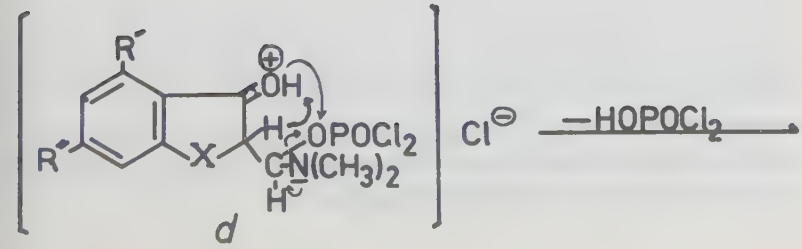
Für die von uns beschriebene Synthese nehmen wir folgenden Mechanismus an, bei dem primär die Formylierung und dann erst die Chlorierung stattfindet, da bei Verwendung der äquivalenten Menge Phosphoroxychlorid nur der entsprechende 3-Hydroxy-aldehyd [7] entsteht.

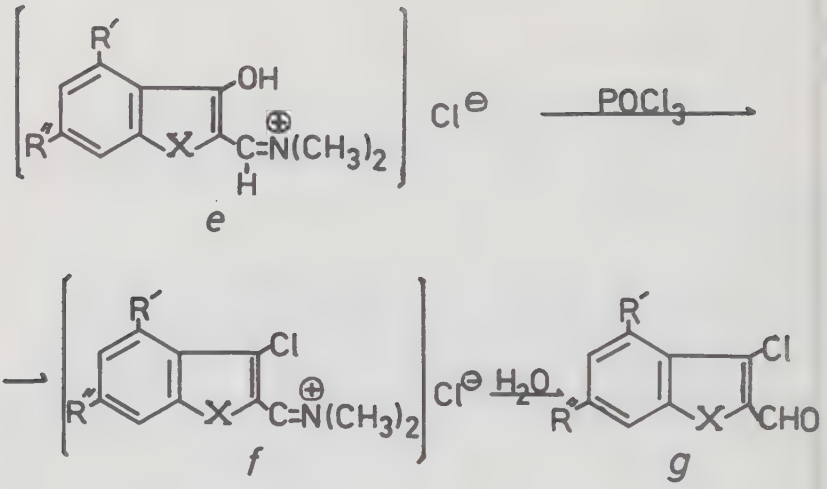


$$POCl_3 + (CH_3)_2NCHO \longrightarrow [(CH_3)_2\overset{\oplus}{N}{=}\underset{H}{C}\text{-}OPOCl_2]\,Cl^{\ominus}$$

c

$$[(CH_3)_2\bar{N}\text{-}\overset{\oplus}{\underset{H}{C}}\text{-}OPOCl_2]\,Cl^{\ominus}$$





1.) R´ = -H, R"= -H, X = O (3-Chlor-benzofuran-2-aldehyd (I)).
2.) R´ = -H, R"= -H, X = NH (3-Chlor-indol-2-aldehyd (II)).
3.) Anstelle des Benzolkernes ein unsubstituierter Thiophenkern. X = S. (3-Chlor-2-formyl-thieno(3,2-b)thiophen (III
4.) R´ = -H, R"= -H, X = S (3-Chlor-thionaphthen-2-aldehyd (IV
5.) R´ = -H, R"= $-OCH_3$, X = S (3-Chlor-6-methoxy-thionaphthen-2-aldehyd (V)).
6.) R´ = $-CH_3$, R"= -Cl, X = S (3,6-Dichlor-4-methyl-thionaphthen-2-aldehyd (VI)).

Der Mechanismus dieser in einer Reaktion stattfindenden Formylierung und Chlorierung kann so dargestellt werden, daß das Ausgangsketon (b) in seiner Enolform (a) mit dem elektrophilen Agens (c) intermediär den Komplex (d) bildet. Unter Annahme der Beteiligung einer Oxoniumgrenzstruktur (d) kann der nächste Schritt unter Abspaltung der $HOPOCl_2$ zu (e) führen. Das überschüssige Phophoroxychlorid bewirkt nunmehr den Austausch der Hydroxylgruppe gegen Chlor (f). Die Hydrolyse des quaternären Ammoniumsalzes (f) führt zum 3-Chlor-2-aldehyd (g)

Bei der Durchführung unserer Synthese benutzten wir das Dimethylformamid sowohl als Formylierungs-, als auch als Lösungsmittel für die restlichen Reaktionspartner.

Diese 3-Chlor-2-aldehydsynthesen wurden von uns nach folgender, allgemeiner Vorschrift durchgeführt:

0,15 Mol Phosphoroxychlorid wurden unter Kühlung und Rühren zu 2 Mol Dimethylformamid bei 10°C zugetropft und 20 Minuten gerührt. 0,1 Mol des jeweiligen Ketons wurde in Anteilen von ca. 1 g in einem Zeitraum von einer halben Stunde zugegeben. Bei zwei der dargestellten Aldehyde (3-Chlor-benzofuran-2-aldehyd (I) und 3-Chlor-thionaphten-2-aldehyd (IV)) trat eine schwach exotherme Reaktion auf. Die Temperatur im Reaktionsgefäß stieg dabei auf ca. 30°C an. Anschließend wurde innerhalb eines Zeitraumes von 3 Stunden die Reaktionstemperatur langsam auf 80°C, bzw. bei den schwefelhaltigen Ausgangsstoffen auf 90-100°C gesteigert. Bei letzteren mußte außerdem die Gesamtreaktionszeit auf 9 Stunden erhöht werden. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht stehen gelassen und am folgendem Tage in viel Eiswasser gegossen. Zur Abstumpfung des größten Teils der freiwerdenden Mineralsäure wurde das Eiswasser vorher mit der 4 - 5-fachen Menge Natriumacetat, bezogen auf das eingesetzte Phosphoroxychlorid, versetzt. Die als gelbe bis braune Flocken angefallenen 3-Chlor-2-aldehyde wurden durch Auswaschen mit Wasser von den letzten Spuren der anhaftenden Säure befreit und getrocknet. Eine Schwierigkeit bot ihre Reindarstellung, da beim Umkristallisieren ständig geringe Mengen stark rot gefärbter, von einer Kondensation (siehe I/17) des jeweiligen Aldehyds mit nicht restlos umgesetztem Ausgangsmaterial herrührender Begleitstoff, mitgeschleppt wurde. Eine Abhilfe bot beim 3-Chlor-benzofuran-2-aldehyd (I) die Wasserdampfdestillation. Bei den restlichen 3-Chlor-2-aldehyden die Sublimation der rohen Reaktionsprodukte im Vakuum.

Die Darstellung des 3-Chlor-indol-2-aldehyds wurde wegen der großen Sauerstoffempfindlichkeit des Indoxyls nur in einer kleinen Menge durchgeführt. Versuche das Ausgangsketon nach in der Literatur aufgeführten Vorschriften rein darzustellen führten zu wenig brauchbaren Ergebnissen. Eine von uns überarbeitete Synthese (siehe Seite 89) lieferte eine genügende Menge Rohindoxyl, das in dieser Form auch eingesetzt wurde.

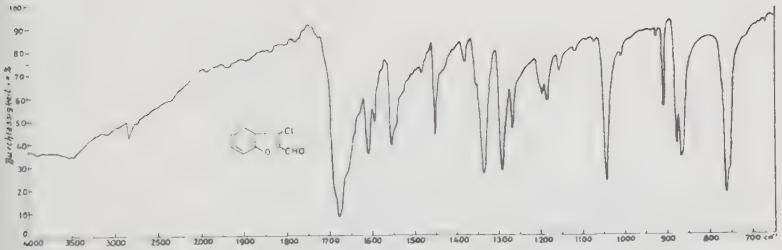
Die Ausbeuten an 3-Chlor-indol-2-aldehyd waren im Vergleich zu denen der restlichen 3-Chlor-2-aldehyde entsprechend schlechter.

Alle erhaltenen 3-Chlor-2-aldehyde waren farblose, wohlkristalline Substanzen, die meist in Form feiner Nadeln anfielen und praktisch unbegrenzt haltbar waren. Siehe hierzu Tabelle 2, Seite 13.

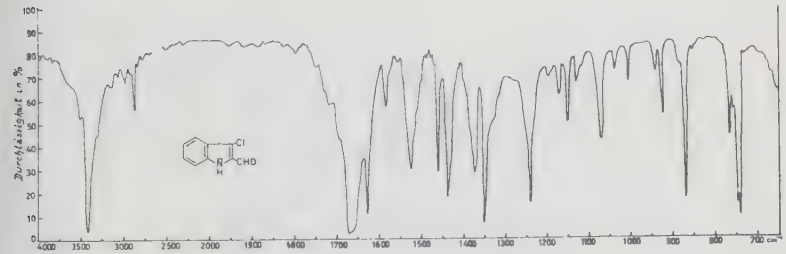
2) IR-Spektren der dargestellten heteroaromatischen 3-Chlor-2-aldehyde I, II, III, IV, V und VI.

Bei den von uns eingesetzten Ausgangsketonen, Cumeran-3-on, Indoxyl, 3-Hydroxy-thieno(3,2-b)thiophen[25], Thionaphtenon-3, 6-Methoxy-thionaphthenon-3 und 4-Methyl-6-chlor-thionaphthenon-3 sind die Keto-Enol-Gleichgewichte beinahe vollkommen zur Ketoform hin verschoben. Das ist aber gleichbedeutend damit, daß der an den Benzol-, bzw. Thiophenkern ankondensierte heterocyclische Fünfring nicht in das aromatische System des Gesamtmoleküls einbezogen ist. Die Ueberführung in die 3-Chlor-2-aldehyde muß aber zwangsläufig zu einer Aromatisierung des heterocyclischen Fünfringes führen.
Wegen der zu erwartenden Isosterie unter den dargestellten 3-Chlor-2-aldehyden I, II, III, IV, V und VI müßten die IR-Spektren dieser Verbindungen in Bezug auf die Lage ihrer Banden eine weitgehende Aehnlichkeit zeigen.

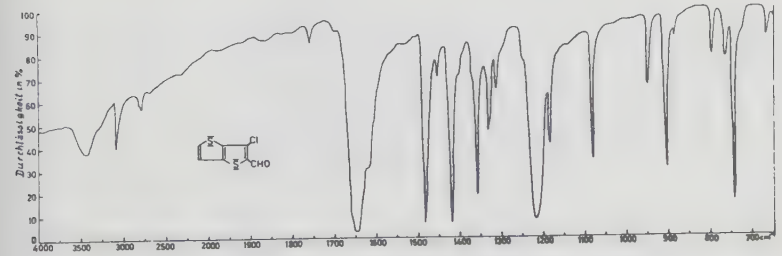
Um zusätzliche Aussagen darüber und über ihren aromatischen Charakter machen zu können, wurden IR-Spektren dieser Substanzen aufgenommen.



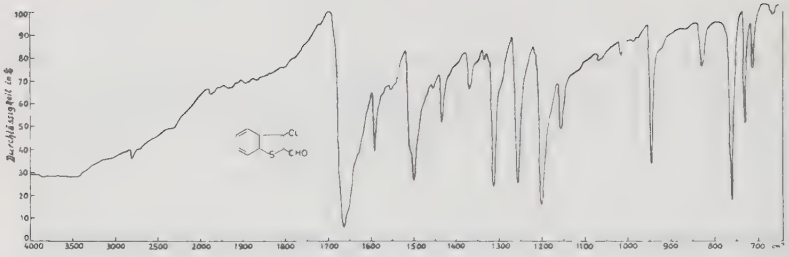
IR-Spektrum des 3-Chlor-benzofuran-2-aldehyds (I).



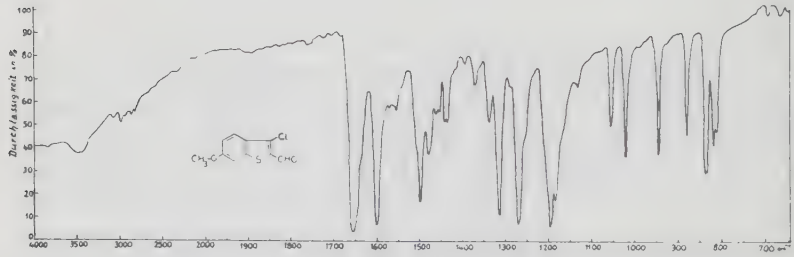
IR-Spektrum des 3-Chlor-indol-2-aldehyds (II).



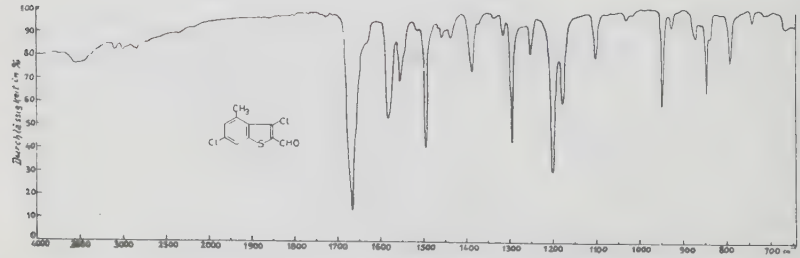
IR-Spektrum des 3-Chlor-2-formyl-thieno(3,2-b)thiophens (III).



IR-Spektrum des 3-Chlor-thionaphthen-2-aldehyds (IV).



IR-Spektrum des 3-Chlor-6-methoxy-thionaphthen-2-aldehyds (V)".



IR-Spektrum des 3,6-Dichlor-4-methyl-thionaphthen-2-aldehyds (VI).

T a b e l l e 1 : Die wichtigsten Banden der 6 IR-Spektren.

Bande (Wellenzahl) a) b) c) d) e) f)+)	Zuordnung
2800 a)	aliphatische C-H -Valenzschwingung
3425 b)	N-H -Valenzschwingung
2875 b)	aliphatische C-H -Valenzschwingung
2800 c)	aliphatische C-H -Valenzschwingung
2800 d)	aliphatische C-H -Valenzschwingung
2850 e)	aliphatische C-H -Valenzschwingung
2850 f)	aliphatische C-H -Valenzschwingung
1675 a)	C=O -Valenzschwingungen der Aldehydgruppen
1672 b)	
1645 c)	
1665 d)	
1650 e)	
1665 f)	
1595 a)	aromatische C=C -Valenzschwinungen
1592 b)	
1595 d)	
1605 e)	
1583 f)	
1610, 1555 a)	C=C -Valenzschwingungen im Furanring
1629 b)	C=C -Valenzschwingung im Pyrolring
1482 c)	C=C -Valenzschwingungen im Thiophenring
1500 d)	
1500 e)	
1495 f)	
1185 a)	sym. C-O -Valenzschwingung des Furanringes
1045 a)	asym. C-O -Valenzschwingung des Furanringes
1351 b)	C-N -Valenzschwingung des Pyrolringes
1270 e)	sym. C-O -Valenzschwingung (Methyl-aryläther)
1055 e)	asym. C-O -Valenzschwingung (Methyl-aryläther)
908, 878, 865, 760 a)	C-H -Deformationsschwingungen
925, 869, 762, 740 b)	
904, 794, 760, 740 c)	
830, 760, 730, 715 d)	

Fortsetzung T a b e l l e 1 :

835, 820, 810 845, 790	e) f)	C-H -Deformationsschwingungen

+)
a) sind die Wellenzahlen der Banden des 3-Chlor-benzofuran-2-aldehyds (I),
b) die des 3-Chlor-indol-2-aldehyds (II),
c) die des 3-Chlor-2-formyl-thieno(3,2-b)thiophens (III),
d) die des 3-Chlor-thionaphthen-2-aldehyds (IV),
e) die des 3-Chlor-6-methoxy-thionaphthen-2-aldehyds (V),
f) die des 3,6-Dichlor-4-methyl-thionaphthen-2-aldehyds (VI).

Die Zuordnung der Banden erfolgte nach L. J. Bellamy[10 11].
Die Spektren der Aldehyde I, II, III, IV, V und VI zeigen eine weitgehende Aenlichkeit in Bezug auf Lage und Intensität der wichtigsten Banden. Im Spektrum des 3-Chlor-benzofuran-2-aldehyds (I) und des 3-Chlor-indol-2-aldehyds (II) erfogt eine kleine Verschiebung der wichtigsten Banden zu höheren Frequenzen hin, wie 1675 cm^{-1} und 1672 cm^{-1} (C=O Aldehyd) gegenüber 1645 cm^{-1} beim 3-Chlor-2-formyl-thieno(3,2-b)-thiophen (III), 1665 cm^{-1} beim 3-Chlor-thionaphthen-2-aldehyd (IV) und 1655 cm^{-1} bei den Aldehyden V und VI.
Die relativ tiefe Lage der Bande der C=O -Valenzschwingung des 3-Chlor-2-formyl-thieno(3,2-b)thiophen (III) liegt wahrscheinlich in der größeren Trägheit des schwingungsfähigen Gesamtsystems begründet.
Die Banden der C=C -Valenzschwingungen der Benzolkerne finden sich bei den am Benzolkern nicht substituierten Aldehyden I, II und IV bei 1595 cm^{-1} (Aldehyde I und IV), bzw. 1592 cm^{-1} (Aldehyd II). Bei den ein-, bzw. zweifach am Benzolkern substituierten Aldehyden V und VI liegen sie bei 1605 cm^{-1} bzw. 1582 cm^{-1}.
Die Banden 1610 cm^{-1} und 1555 cm^{-1} können als C=C -Valenzschwingungen des Furanrnges im Aldehyd I angesprochen werden. Die entsprechenden Banden der Aldehyde III, IV, V und VI, die der C=C -Valenzschwingung des Thiophenringes angehören liegen tiefer: 1482 cm^{-1} bei III, 1500 cm^{-1} bei IV

und V, 1495 cm^{-1} bei VI. Relativ hoch liegt die dem Pyrolring des Aldehyds II angehörende C=C -Valenzschwingungsbande bei 1629 cm^{-1}.
Im Gebiet von 1400 cm^{-1} bis 1200 cm^{-1} treten in den IR-Spektren dieser 3-Chlor-2-aldehyde eine Reihe intensiver Banden auf, die offenbar durch die Formylgruppe bewirkt werden[10].
Die Banden der sym. C-O -Valenzschwingung und der asymmetrischen C-O -Valenzschwingung des Furan-Sauerstoffatoms des Aldehyds I finden sich bei 1185 cm^{-1} und 1055 cm^{-1}.
Das Spektrum des Aldehyds V weist bei 1270 cm^{-1} und 1055 cm^{-1} zwei intensive Banden auf, die der C-O -Valenzschwingung des Methyl-aryläthers angehören.
Bei den am Benzolkern nicht substituierten Aldehyden I, II und IV treten im Bereich zwischen 700 cm^{-1} und 800 cm^{-1} intensive Banden auf, die den C-H -Deformationsschwingungen (Out of plane) o-disubstituierter Aromaten mit vier benachbarten H-Atomen zugeordnet werden. Die im Spektrum des Aldehyds V auftretenden Banden 835 cm^{-1} und 818 cm^{-1} sind als C-H -Deformationsschwingungen 1,2,4 -trisubstituierter Aromaten mit zwei freien Ringwasserstoffatomen anzusehen. Im Bereich von 700 cm^{-1} bis 800 cm^{-1} treten demgemäß in den Spektren der Aldehyde V und VI keine Banden auf.
Im Spektrum des Aldehyds VI, der nur noch ein freies Ringwasserstoffatom besitzt, findet sich bei 845 cm^{-1} eine Bande, die der C-H -Deformationsschwingung (Out of plane) dieses Ringwasserstoffatoms zugeordnet werden kann.
Nicht zu bestimmen ist die C-S -Valenzschwingung der Aldehyde III, IV, V und VI. Ch. S. Stokes und V. Grosse[12] geben dafür einen Bereich um 650 cm^{-1} an. Diese Autoren berichten auch, daß bei hohem Schwefelgehalt die Intensität der sonst sehr schwachen Banden ansteigt, gleichzeitig aber eine Verschiebung nach höheren Wellenlängen hin stattfindet.

Tabelle 2: Uebersicht über die dargestellten 3-Chlor-2-aldehyde.

Ausgangsprodukt	3-Chlor-2-aldehyd	Ausb.	Smp. °C	.Aussehen.
Cumaran-3-on	3-Chlor-benzofuran-2-aldehyd (I)	74 %	74	farblose Nadeln
Indoxyl	3-Chlor-indol-2-aldehyd (II)	25 %+	157	farblose Nadeln
3-Hydroxy-thieno(3,2-b)thiophen	3-Chlor-2-formyl-thieno(3,2-b)thiophen (III)	90 %	118	farblose Nadeln
Thionaphthenon-3	3-Chlor-thionaphthen-2-aldehyd (IV)	91 %	100	farblose Blättchen
6-Methoxy-thionaphthenon-3	3-Chlor-6-methoxy-thionaphthen-2-aldehyd (V)	84 %	156	dicke farblose Nadeln
6-Chlor-4-methyl-thionaphthenon-3	3,6-Dichlor-4-methyl-thionaphthen-2-aldehyd (VI)	76 %	145	farblose Nadeln

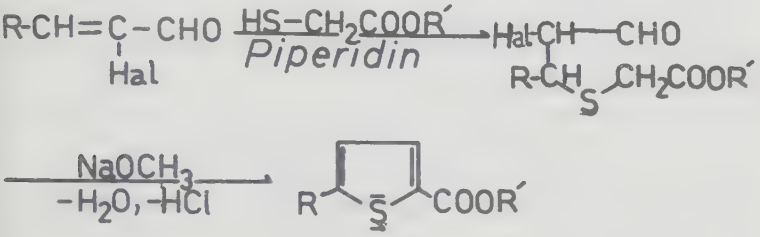
+Bezogen auf eingesetztes Rohindoxyl.

Für die frdl. Ueberlassung einer Hydroxythionaphthencarbonsäureschmelze, aus der wir durch Ansäuern mit verd. Schwefelsäure das Thionaphthenon-(3) erhielten, danken wir den Farbwerken Hoechst. Das 6-Methoxy-thionaphthenon-(3) und das 6-Chlor-4-methyl-thionaphthenon-(3) wurde uns von den Cassella Farbwerken Mainkur überlassen. Wir danken dafür besonders Herrn Prof. Dr. W. Zerweck.

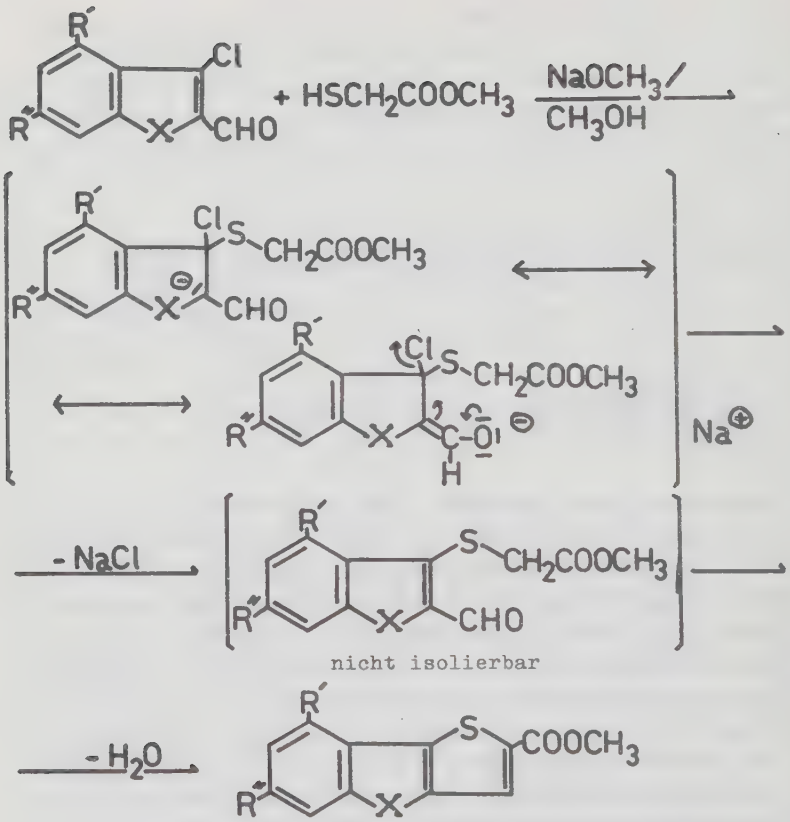
3) Umsetzungen mit Thioglykolsäuremethylester.

An α-Halogen-vinylaldehyde (α-Chlor-crotonaldehyd, α-Brom-zimtaldehyd) ließ sich, wie H. Habicht in seiner Dissertation

"Ueber substituierte Thiophencarbonsäure-2-ester"[18] zeigen konnte, im alkalischen Medium Thioglykolsäuremethylester anlagern. Bei einem geringen Ueberschuß an Natriummethylatlösung trat Halogenwasserstoffabspaltung, sowie Aldokondensation und Wasserabspaltung unter Ausbildung eines Thiophen-2-carbonsäureesters ein.



Die Ausbeuten dieser Synthesen schwankten zwischen 5 und 38%. K. H. Schmidt[1] übertrug diese Synthese für substituierte Thiophencarbonsäure-2-methylester auf die von ihm dargestellten β-Chlor-vinylaldehyde. Wegen der größeren Beständigkeit der β-Chlor-vinylaldehyde gegenüber Alkali waren die Ausbeuten bei den Ringschlußversuchen mit diesen Aldehyden wesentlich höher. Im Rahmen dieser Arbeit sollten nun die unter I/1) beschriebenen 3-Chlor-2-aldehyde mit Thioglykolsäuremethylester im alkalischen Medium umgesetzt werden. K. H. Schmidt gelang es, aus den von ihm dargestellten β-Chlor-vinylaldehyden und dem Natriumsalz des Thioglykolsäuremethylesters α,β-ungesättigte Thioätheraldehyde zu erhalten. Hierbei erfolgte zunächst Michael-Addition an die Doppelbindung des ungesättigten Aldehyds und anschließend Chlorwasserstoffabspaltung. Bei den von uns eingesetzten heteroaromatischen 3-Chlor-2-aldehyden versagte dieses Verfahren. Bei der Verwendung eines Ueberschusses an Chloraldehyd trat keine Reaktion ein. Wurde hingegen ein geringer Ueberschuß an Natriumsalz des Thioglykolsäuremethylesters oder an Natriummethylat verwendet, trat sofort Ringschluß ein. Die Reaktion verlief aber auch hier unter Michael-Addition, HCl-Abspaltung, cyclisierender Aldolkondensation und H_2O-Abspaltung direkt zum Ringprodukt.



VII : R´ = -H, R"= -H, X = O .
X : R´ = -H, R"= -H, X = S .
XIII : R´ = $-CH_3$, R"= -Cl, X = S .

Die Annahme, daß die Hydroxymethylenform der Aldehyde an dieser Reaktion entscheidend beteiligt ist, findet sich in Kapitel I/12) bestätigt und wird dort näher besprochen.

Die Umsetzungen mit Thioglykolsäuremethylester wurden mit 3-Chlor-benzofuran-2-aldehyd (I), 3-Chlor-thionaphthen-2-aldehyd

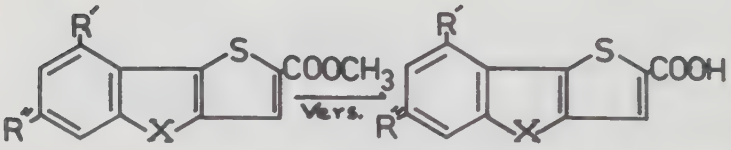
(IV) und 3,6-Dichlor-4-methyl-thionaphthen-2-aldehyd (VI) wie folgt durchgeführt:

Zu einer frisch bereiteten 1n Natriummethylatlösung, die etwas mehr als die äquivalente Menge Natriummethylat enthielt, wurde die 1,5-fache molare Menge Thioglykolsäuremethylester, gelöst in etwas abs. Methanol, unter Rühren und Eiskühlung bei 10-15° C zugetropft. Nach 20-minütigem Rühren wurde der jeweilige 3-Chlor-2-aldehyd in kleinen Anteilen von 0,5-1 g zugegeben. Die Reaktionen waren meist schwach exotherm, die Temperatur im Reaktionsgefäß stieg aber kaum über 30-35° C an. Nach 20 Minuten konnte in allen Fällen eine Gelbfärbung und Trübung (NaCl-Ausfällung) des Kolbeninhaltes beobachtet werden. Im Falle der Aldehyde IV und VI kam noch die teilweise Ausfällung der in Methanol relativ schwerlöslichen Reaktionsprodukte hinzu.
Nach der Zugabe des 3-Chlor-2-aldehyds wurde noch 2-3 Stunden bei 40-50° C weitergerührt. Dabei kam es noch zu einer leichten Vertiefung der gelben Färbung des Reaktionsgemisches. Das Reaktionsgemisch wurde in allen Fällen über Nacht stehen gelassen und erst am folgendem Tage aufgearbeitet. Zur Neutralisation des überschüssigen Alkali wurden ca. 400 ml Eiswasser (bei 0,1 molaren Ansätzen) mit Essigsäure versetzt und das Reaktionsgemisch langsam zugegeben. Die Ringschlußprodukte fielen dabei in allen Fällen in voluminösen, gelben Flokken aus. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Aethanol konnten farblose, wohlkristalline Substanzen erhalten werden.
Bei der Umsetzung des 3-Chlor-thionaphthen-2-aldehyds (IV) mit Thioglykolsäuremethylester konnte die Aufarbeitung dahingehend vereinfacht werden, daß das in Methanol schwer lösliche Reaktionsprodukt, das nach dem Abkühlen des Kolbeninhalts beinahe quantitativ ausfiel, zusammen mit dem ausgefallenen Kochsalz auf einer Nutsche gesammelt wurde. Noch anhängendes Alkali und das Kochsalz wurden durch Waschen mit viel Wasser entfernt. Eine Aufarbeitung der Mutterlauge ergab eine Ausbeutesteigerung von nur 1,5 %.

Die so dargestellten Ringschlußprodukte sind in Tabelle 3 auf-

geführt.

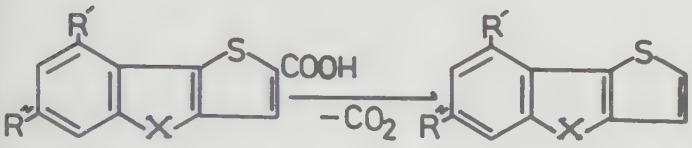
4) Verseifung der dargestellten Ester zu den entsprechenden Carbonsäuren.



VII	: R' = -H, R" = -H, X = O	: VIII
X	: R' = -H, R" = -H, X = S	: XI
XIII	: R' = $-CH_3$, R" = -Cl, X = S	: XIV

Die Ester wurden alle mit 5%-iger methanolischer Kalilauge verseift. Dreistündiges Kochen am Rückfluß genügte in allen Fällen für die quantitative Verseifung. Die Reaktionsgemische wurden abkühlen lassen und die ausgefallenen Kaliumsalze der entstandenen Carbonsäuren auf einer Nutsche gesammelt, nochmals in 40%-iger, heißer, wässriger Kalilauge gelöst und filtriert. Durch Zugabe 10%-iger Salzsäure zu den noch warmen Lösungen wurden die durchwegs farblosen Carbonsäuren in Freiheit gesetzt. Sie ließen sich aus Wasser, besser aber aus Toluol umkristallisieren. Ihre Schmelz-, bzw. Zersetzungspunkte (sämtlich im Einschlußrohr bestimmt) lagen weitgehend nahe am Schmelz-, bzw. Zersetzungspunkt der Anthracen-2-carbonsäure, sie beginnen auch wie diese ab 190°C bei Normaldruck zu sublimieren. Die Säuren VIII, XI und XIV sind in Tabelle 4, Seite 22 aufgeführt.

5) Darstellung der Grundkörper: Thieno(3,2-b)benzofuran (IX), Thieno(3,2-b)thionaphthen (XII) und 6-Chlor-8-methyl-thieno(3,2-b)thionaphthen (XV).



VIII	:	R´ = -H, R"= -H, X = O	:	IX
XI	:	R´ = -H, R"= -H, X = S	:	XII
XIV	:	R´ = $-CH_3$, R"= -Cl, X = S	:	XV

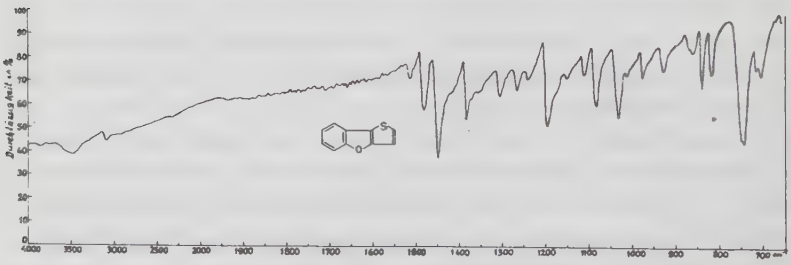
Die Decarboxylierung der vorstehend beschriebenen Carbonsäuren VIII, XI und XIV wurde nach einem von H. Gilman[14] beschriebenen Verfahren durchgeführt. Dazu wurden 1-2 g der zu decarboxylierenden Säure zusammen mit der gleichen Gewichtsmenge Kupferpulver und 20-30 ml Chinolin vermischt und eineinhalb bis zwei Stunden auf 200°C erhitzt. Bereits bei 120°C begann eine lebhafte Gasentwicklung (CO_2). Nach Beendigung der CO_2-Entwicklung wurde abkühlen lassen, Wasser und konz. Schwefelsäure zugegeben und das Ganze der Wasserdampfdestillation unterworfen. Die so erhaltenen Grundkörper waren durchwegs farblose, kristalline Substanzen. Das Thieno(3,2-b)benzofuran (IX) wies einen entfernt an Naphthalin erinnernten Geruch auf, desgleichen das Thieno(3,2-b)thionaphthen (XII) aber erst nach gelindem Erwärmen.
Das Thieno(3,2-b)thionaphthen (XII), das wir mit guten Ausbeuten nach unserer Methode herstellen konnten, wurde bereits von V. V. Ghaisas und B.D. Tilak[15] dargestellt. Die Autoren beschreiben eine langwierige Synthese, ausgehend vom 2-Brom-cyclohexanon und 3-Thiophenthiol. Als Schmelzpunkt für das von ihnen synthetisierte Produkt geben sie 87-88°C an. Wir hingegen fanden einen scharfen Schmelzpunkt von 82,5°C.

6) Farbreaktionen.

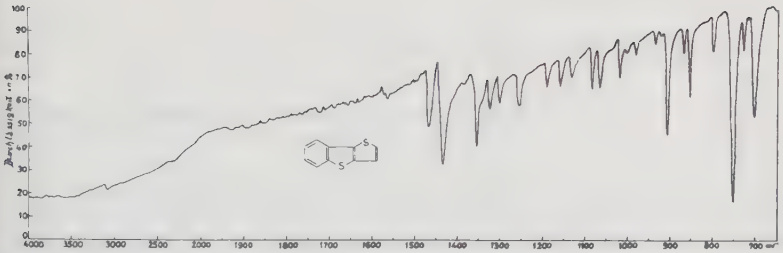
H. D. Hartough[16] gibt für substituierte Thiophene Farbreaktionen mit salpetersaurer Cer-(IV)-nitratlösung an. Diese Farbversuche wurden von uns auf die Grundkörper IX, XII und XV angewendet. Dabei konnten aber keine unterschiedlichen Färbungen der einzelnen Substanzen festgestellt werden. Die Färbung war in allen drei Fällen dunkelblau. Ein besseres Ergebnis erhielten wir als wir die Indopheninreaktion anwendeten. Hier traten eindeutig verschiedene Färbungen auf, die in Tabelle 4, Seite 22aufgeführt sind.

7) IR-Spektren der Grundkörper: Thieno(3,2-b)benzofuran (IX), Thieno(3,2-b)thionaphthen (XII) und 6-Chlor-8-methyl-thieno(3,2-b)thionaphthen (XV).

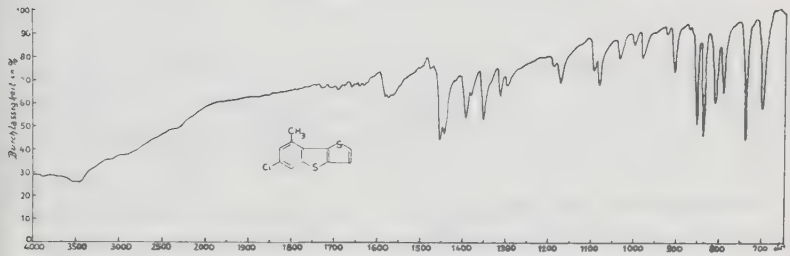
Die Annahme, daß die drei dargestellten Grundkörper IX, XII und XV untereinander isoster sind ließ sich durch einen Vergleich der IR-Spektren dieser Substanzen untermauern. Im Falle des Thieno(3,2-b)benzofurans (IX) mußte gegenüber dem IR-Spektrum des Thieno(3,2-b)thionaphthens (XII) eine Verschiebung der wichtigsten Banden zu höheren Frequenzen hin, wegen des leichteren O-Atomes im Ringsystem, erfolgen.



IR-Spektrum des Thieno(3,2-b)benzofurans (IX).



IR-Spektrum des Thieno(3,2-b)thionaphthens (XII).



IR-Spektrum des 6-Chlor-8-methyl-thieno(3,2-b)thionaphthens (XV)

Tabelle 3: Die wichtigsten Banden der drei IR-Spektren.

Bande (Wellenzahl) a), b), c)+	Zuordnung
1480 a) 1468 b) 1468 c)	arom. C=C -Valenzschw. i. Thiophen-ring.
1450 a) 1435 b) 1440 c)	arom. C=C -Valenzschwingungen.

Fortsetzung Tabelle 3:

1195	a)	C-O -Valenzschw. i. Furanring
1455	c)	sym. Deformschw. d. CH_3-Gruppe.
1380	c)	asym. Deformschw. d. CH_3-Gruppe.
745, 705 750, 700	a) b)	C-H -Deformschw."Out of plane"o-disubst. Aromaten m. 4 benachbarten H-Atomen.
835, 810, 697	c)	C-H -Deformschw."Out of plane f. ein freies Ring-H-Atom 1,2,3,5-tetrasubst. Aromaten.

+
a) sind die Wellenzahlen der Banden des Thieno(3,2-b)benzofurans (IX),
b) die des Thieno(3,2-b)thionaphthens (XII),
c) die des 6-Chlor-8-methyl-thieno(3,2-b)thionaphthens (XV).

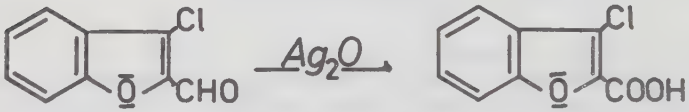
Ein Vergleich von Lage und Intensität der wichtigsten Adsorptionsbanden der Grundkörper IX, XII und XV zeigt eine weitgehende Aehnlichkeit der Spektren. Im Spektrum des Thieno(3,2-b)benzofurans (IX) erfolgt wiederum eine Verschiebung der wichtigsten Banden zu höheren Frequenzen hin, eine Erscheinung die bereits bei den Spektren der Ausgangsstoffe I, IV und VI für diese Grundkörper zu beobachten ist (vergl. Seite 11). So liegt die C=C -Valenzschwingungsbande des Thiophenringes bei 1480 cm^{-1} gegenüber 1468 cm^{-1} bei den Grundkörpern XII und XV. Die Banden der C=C -Valenzschwingungen der Benzolkerne liegen beim Grundkörper IX bei 1450 cm^{-1} gegenüber 1435 cm^{-1} beim Grundkörper XII und 1440 cm^{-1} beim Grundkörper XV. Im Spektrum des Thieno(3,2-b)benzofurans (IX) tritt bei 1195 cm^{-1} eine intensive Adsorptionsbande auf, die der C-O -Valenzschwingung des Furan-Sauerstoffatoms zugeordnet wird. Die Banden der asym.,bzw. sym. Deformationsschwingungen der CH_3-Gruppe im Spektrum im Spektrum des Grundkörpers XV finden sich bei 1380 cm^{-1} , bzw. 1455 cm^{-1}. Die Ad-

sorptionsbanden der C-S -Valenzschwingungen konnten aus den auf Seite 12 erwähnten Gründen nicht erhalten werden.

Tabelle 4: Uebersicht über Kapitel I/3)-6).

Ringschlußprodukt	Ausb.	Smp. °C	Aussehen
2-Carbomethoxy-thieno(3,2-b)benzofuran (VII)	72 %	124°	farblose, perlmuttglänzende Blättchen
2-Carbomethoxy-thieno(3,2-b)thionaphthen (X)	71 %	132,5°	dicke, farblose Nadeln
6-Chlor-8-methyl-2-carbomethoxy-thieno-(3,2-b)thionaphthen (XIII)	94 %	175°	farblose Nadeln
2-Carboxy-thieno-(3,2-b)benzofuran (VIII)	98 %	280° (Zers.) Einschl. rohr	farblose Nadeln
2-Carboxy-thieno-(3,2-b)thionaphthen (XI)	95 %	273° (Zers.) Einschl. rohr	farblose Nadeln
6-Chlor-8-methyl-2-carboxy-thieno(3,2-b) thionaphthen (XIV)	94 %	315° (Zers.) Einschl. rohr	farblose Prismen
Thieno(3,2-b)benzofuran (IX)	96 %	64°	farblose Blättchen Indopheninreaktion: Blauviolett
Thieno(3,2-b)thionaphthen (XII)	98 %	82,5°	farblose Nadeln Indopheninreaktion: Rotviolett
6-Chlor-8-methyl-thieno(3,2-b)thionaphthen (XV)	95 %	103°	farblose Nadeln Indopheninreaktion: Blau

8) Oxydation des 3-Chlor-benzofuran-2-aldehyds (I). 3-Chlor-benzofuran-2-carbonsäure (XVI).

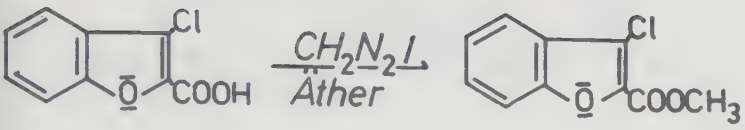


(I) (XVI)

Ein von E. Campaigne[17] angewandtes Verfahren zur Oxydation der Formylgruppe bei 4,5-disubstituierten Thionaphthenaldehyden, das Ausbeuten von 80% erbrachte, wurde auf den von uns dargestellten 3-Chlor-benzofuran-2-aldehyd übertragen. Dazu wurden äquivalente Mengen Silbernitrat und Aetznatron vorher in dest. Wasser gelöst und unter kräftigem Turbinieren zusammengegeben. Durch das Turbinieren erhielten wir eine einheitliche Suspension von Silberoxyd. Der zu oxydierende Aldehyd wurde in fester Form auf einmal zugegeben und unter ständigem Rühren auf dem Wasserbad auf 75° C erwärmt. Nach 45 Minuten war die Oxydation beendet. Noch im heißem Zustand wurde vom festen Material abfiltriert, dieses ein paarmal mit wenig heißer 10%-iger Natronlauge nachgewaschen und die vereinigten Filtrate nach den üblichen Methoden aufgearbeitet. Die 3-Chlor-benzofuran-2-carbonsäure erhielten wir mit 99%-iger Ausbeute. Der Schmelzpunkt dieser in farblosen Nadeln kristallisierenden Säure lag bei 201° C.

9) 3-Chlor-benzofuran-2-carbonsäuremethylester (XVII).

Die Veresterung der unter I/8 beschriebenen 3-Chlor-benzofuran-2-carbonsäure (XVI) wurde von uns in ätherischer Lösung mittels Diazomethan durchgeführt. Die Reaktion verlief glatt und der 3-Chlor-benzofuran-2-carbonsäuremethylester (XVII) konnte mit 93%-Ausbeute erhalten werden.



XVI XVII

Die farblosen Kristalle des Esters schmolzen bei 61°C.

10) Darstellung der Nitrile des 3-Chlor-benzofuran-2-aldehyds (I) und des 3-Chlor-thionaphthen-2-aldehyds (IV).

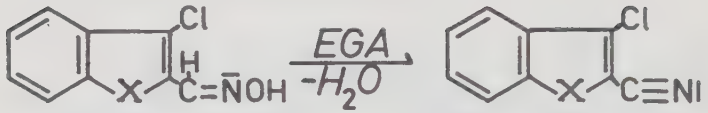
a) Darstellung der entsprechenden Aldoxime XVIII und XIX.

Die 3-Chlor-2-aldehyde I und IV wurden mit einem geringen Ueberschuß Hydroxylamin-hydrochlorid und der zur Neutralisation notwendigen Menge Pottasche in wässrig-methanolischer Lösung zwei Stunden auf dem Wasserbad auf 60-65°C erhitzt und anschließend die Oxime mit Wasser ausgefällt, wobei sie kristallin ausfielen[18].
Zur völligen Reinigung wurden die farblosen, beständigen Oxime XVIII und XIX der Chloraldehyde I und IV im Wasserstrahlvakuum bei 120°C/20 mm Hg sublimiert und zeigten dann die Schmelzpunkte 144°C bzw. 146°C. Die Ausbeuten betrugen beim Oxim des 3-Chlor-benzofuran-2-aldehyds (XVIII) 87% und beim Oxim des 3-Chlor-thionaphthen-2-aldehyds (XIX) 83% d. Theorie.

b) Darstellung des 3-Chlor-2-cyano-benzofurans (XX) und des 3-Chlor-2-cyano-thionaphthens (XXI).

Durch mehrstündiges Kochen am Rückfluß mit Acetanhydrid konnte aus dem Aldoxim XVIII das entsprechende Nitril XX mit 94%-iger Ausbeute in Form farbloser Kristalle vom Schmelzpunkt

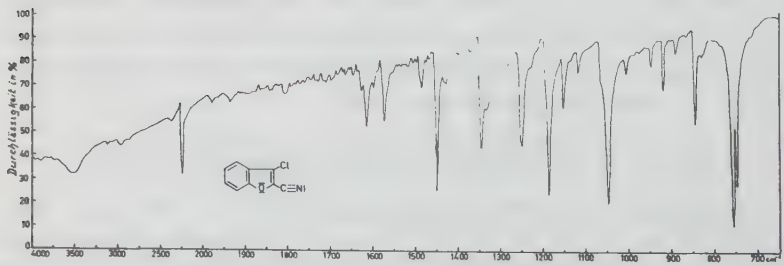
90°C erhalten werden[19].



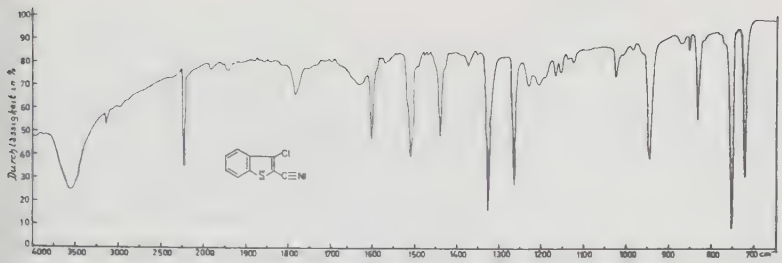
X = O	:	XVIII	:	XX
X = S	:	XIX	:	XXI

Beim Aufarbeiten des Reaktionsproduktes des nach der vorstehenden Art und Weise behandelten Oxims des 3-Chlor-thionaphthen-2-aldehyds wurden zunächst farblose Kristalle erhalten, die aus Essigsäureanhydrid umkristallisiert einen Schmelzpunkt von 169°C zeigten. Die Verbrennungsanalyse und das unter I/11 aufgeführte IR-Spektrum ergaben, daß es sich hierbei um das O-Acetat des 3-Chlor-thionaphthen-2-aldehyd-Oxims XXII handelte.
Im Wasserstrahlvakuum erfolgte ab 90°C die Abspaltung von Essigsäure. Bei 115°C/20 mm Hg sublimierte das 3-Chlor-2-cyano-thionaphthen (XXI) in Form farbloser Kristalle die bei 120°C schmolzen.

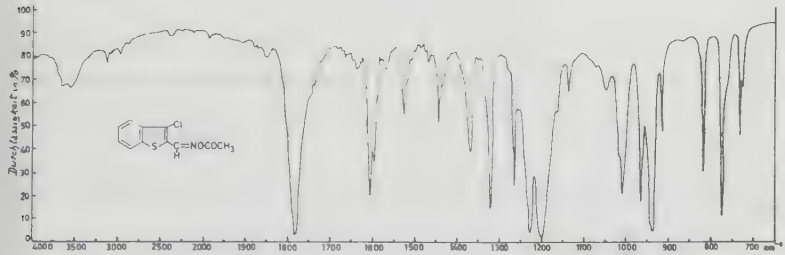
11) IR-Spektren der unter I/10 beschriebenen Verbindungen.



IR-Spektrum des 3-Chlor-2-cyano-benzofurans (XX).



IR-Spektrum des 3-Chlor-2-cyano-thionaphthens (XXI).



IR-Spektrum des O-Acetats des 3-Chlor-thionaphthen-2-aldehyd-Oxims (XXII).

Tabelle 5: Die wichtigsten Banden der 3 IR-Spektren.

Bande (Wellenzahl) a), b), c)+		Zuordnung
2225 2225	a) b)	C≡N -Valenzschwingungen
1782	c)	C=O -Valenzschw. d. Acetatr.
1611 1600	a) b)	arom. C=C -Valenzschwingungen

Fortsetzung Tabelle 5:

1595	c)	arom. C=C -Valenzschwingung
1605	c)	C=N -Valenzschwingung
1570 1510 1522	a) b) c)	C=C -Valenzschw. i. Furanring C=C -Valenzschwingungen im Thiophenring
1200	c)	C-O -Valenzschw. d. Acetatr.
1185 1048	a) a)	sym. C-O -Valenzschw. i. Furanring asym. C-O -Valenzschw. i. Furanring
755, 746 755, 732 753, 722	a) b) c)	C-H -Deformationsschwingungen

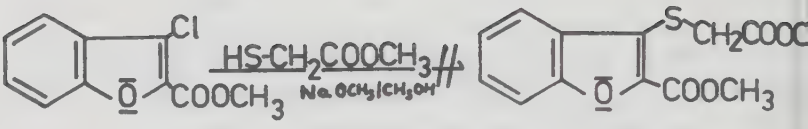
+a) sind die Wellenzahlen des 3-Chlor-2-cyano-benzofurans (XX),
b) die des 3-Chlor-2-cyano-thionaphthens (XXI),
c) die des O-Acetats des 3-Chlor-thionaphthen-2-aldehyd-Oxims (XXII).

In den IR-Spektren der beiden Nitrile XX und XXI ist eine weitgehende Aehnlichkeit in Lage und Intensität der wichtigsten Banden zu erkennen. L. J. Bellamy[10 11] gibt als Adsorptionsbereich für die C≡N -Valenzschwingung für unmittelbar am Ring gebundene C≡N -Gruppen 2221-2240 cm^{-1} an. Die gefundenen K-Werte von jeweils 2225 cm^{-1} bei den Substanzen XX und XXI fügen sich in diesen Bereich. Auch hier konnte, ähnlich der Erscheinung bei den entsprechenden Chloraldehyden, die Beobachtung gemacht werden, daß beim 3-Chlor-2-cyano-benzofuran (XX) eine kleine Verschiebung der wichtigsten Banden zu höheren Frequenzen hin erfolgt. Bedingt ist diese Erscheinung durch das gegenüber dem S-Atom leichtere O-Atom des Furanringes, was sich in einer leichteren Schwingungsfähigkeit

des Gesamtsystems äußert. So finden sich die Banden der aromatischen C=C -Valenzschwingungen der Benzolkerne der Nitrile XX und XXI bei 1611 cm^{-1} und 1600 cm^{-1}. Die dem Furanring im Nitril XX angehörende C=C -Valenzschwingungsbande liegt um 60 K höher als die entsprechende Bande des Thiophenringes im Nitril XXI, also bei 1570 cm^{-1}. Die Banden der sym. und asym. C-O -Valenzschwingungen des Nitrils XX finden sich genau wie beim zugrundeliegenden 3-Chlor-benzofuran-2-aldehyd (I) bei 1185 cm^{-1}, bzw. 1045 cm^{-1}.
Im Spektrum des O-Acetats des 3-Chlor-thionaphthen-2-aldehyd-Oxims finden sich neben den dem Thionaphthen-Grundgerüst zuzuordnenden Banden (1595 cm^{-1} für die arom. C=C -Valenzschw., 1522 cm^{-1} für die C=C -Valenzschw. im Thiophenring) noch drei starke Banden bei 1782 cm^{-1}, 1605 cm^{-1} und 1200 cm^{-1}. Erstere ist der C=O -Valenzschwingung, letztere der C-O -Stretchschwingung des Acetatrestes zuzuordnen. Die C=N -Valenzschwingungsbande liegt bei 1605 cm^{-1}.
Zwischen 700 cm^{-1} und 800 cm^{-1} treten bei den drei Spektren je zwei starke Banden von C-H -Deformationsschwingungen auf, wie sie für o-disubstituierte Aromaten mit vier benachbarten H-Atomen charakteristisch sind.

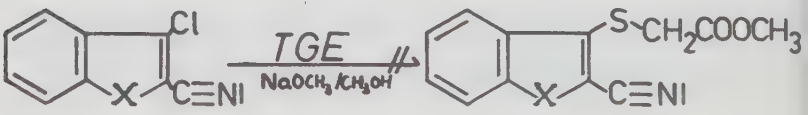
12) Versuch der Umsetzung des 3-Chlor-benzofuran-2-carbonsäuremethylesters(XVII), des 3-Chlor-2-cyano-benzofurans (XX) und des 3-Chlor-2-cyano-thionaphthens (XXI) mit Thioglykolsäuremethylester.

Wir versuchten ähnlich der Umsetzung der 3-Chlor-2-aldehyde mit Thioglykolsäuremethylester, letzteren mit dem 3-Chlor-benzofuran-2-carbonsäuremethylester (XVII) umzusetzen, um im weiteren Verlauf der Reaktion nach erfolgter Chlorwasserstoffabspaltung, durch einen intramolekularen Dieckmann'schen Ringschluß zum 2-Carbomethoxy-3-hydroxy-thieno(3,2-b)benzofuran(L) zu gelangen.



XVII : L

Der gleiche Versuch mit dem von uns dargestellten 3-Chlor-2-cyano-benzofuran (XX) und dem 3-Chlor-2-cyano-thionaphthen (XXI), der zu 2-Carbomethoxy-3-amino-thieno(3,2-b)benzofuran (LXVII), bzw. 2-Carbomethoxy-3-amino-thieno(3,2-b)thionaphthen (LXVIII) führen sollte, mißlang ebenfalls.



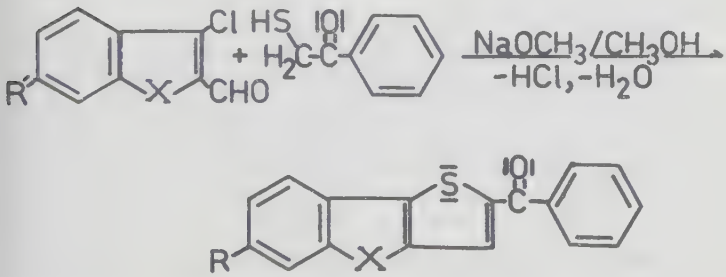
(TGE = Thioglykolsäuremethylester)

X = O	:	XX	:	LXV
X = S	:	XXI	:	LXVI

Es zeigte sich, daß beim Vorhandensein einer Carbomethoxy- oder Nitrilgruppe in 2-Stellung der erste Schritt, die Umsetzung mit Thioglykolsäuremethylester nicht mehr möglich ist. Die unter I/3), Seite 15, gemachte Annahme, daß bei der Umsetzung der 3-Chlor-2-aldehyde mit Thioglykolsäuremethylester die Hydroxymethylenform dieser Aldehyde entscheidend beteiligt ist, kann auf Grund der hier gemachten Erfahrungen als zutreffend betrachtet werden.
Die Darstellung der oben genannten, gesuchten Verbindungen L, LXV und LXVI gelang nach einer in Kapitel II/3) und in Kapitel III/3) beschriebenen Synthese.

13) Umsetzungen der 3-Chlor-2-aldehyde I, IV und V mit Phenacylmercaptan.

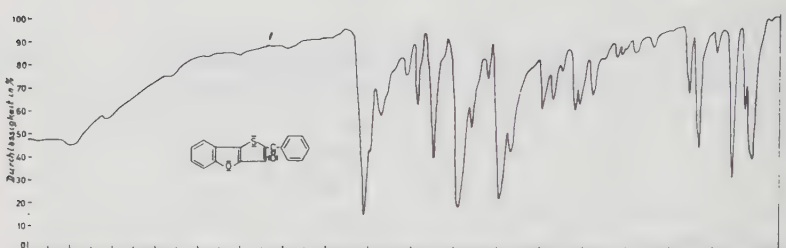
Mercaptane mit reaktionsfähiger Methylengruppe in α-Stellung zum Schwefel lassen sich, analog den Umsetzungen mit Thioglykolsäuremethylester, mit den von uns dargestellten 3-Chlor-2-aldehyden unter Chlorwasserstoffabspaltung und nachfolgender Aldolkondensation unter Wasserabspaltung zu 2,4,5 -trisubstituierten Thiophenhomologen ringschließen. Die 3-Chlor-2-aldehyde I, IV und V wurden mit Phenacylmercaptan umgesetzt.
Schematisch verlief die Reaktion folgendermaßen:



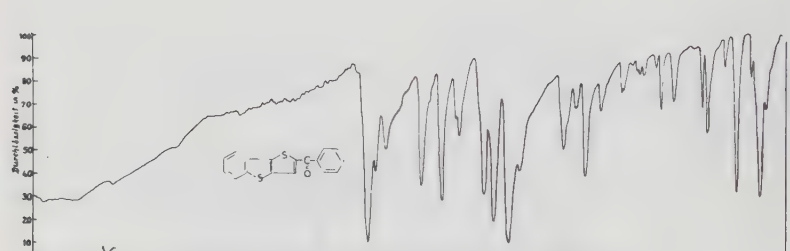
I : R = -H, X = O	:	XXIII (2-Benzoyl-thieno-(3,2-b)benzofuran).
IV : R = -H, X = S	:	XXIV (2-Benzoyl-thieno-(3,2-b)thionaphthen).
V : R = $-OCH_3$, X = S	:	XXV (2-Benzoyl-6-methoxy-thieno(3,2-b)-thionaphthen).

Versuche den Thioäther-aldehyd zu erhalten schlugen aus den unter I/3) genannten Gründen ebenfalls fehl, es konnte immer nur das Ringschlußprodukt isoliert werden.
Die erhaltenen Verbindungen XXIII, XXIV und XXV sind in Tabelle 7, Seite 33 aufgeführt.

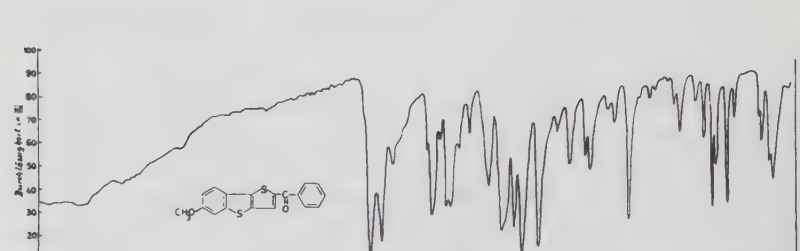
IR-Spektren der in Kapitel I/13) besprochenen Verbindungen.



IR-Spektrum des 2-Benzoyl-thieno(3,2-b)benzofurans (XIII).



IR-Spektrum des 2-Benzoyl-thieno(3,2-b)thionaphthens (XXIV).



IR-Spektrum des 2-Benzoyl-6-methoxy-thieno(3,2-b)thionaphthens (XXV).

Tabelle 6: Die wichtigsten Banden der 3 IR-Spektren.

Bande (Wellenzahl) a), b), c)+	Zuordnung
1611 a) 1618 b) 1625 c)	C=O -Valenzschwingung der Carbonylgruppe
1600, 1570 a) 1600, 1575 b) 1600, 1575 c)	C=C -Valenzschwingungen im Benzolring
1485 a) 1490 b) 1485 c)	C=C -Valenzschwingungen im Thiophenring
1270 c)	sym. C-O -Valenzschwingung Methyl-aryläther ($-OCH_3$-Gruppe)
1025 c)	asym. C-O -Valenzschwingung Methyl-aryläther ($-OCH_3$-Gruppe)
1195 a)	C-O -Valenzschw. im Furanring
755, 736, 710 a) 760, 700, 690 b) 720, 700 c)	C-H -Deformationsschwingungen

+
a) sind die Wellenzahlen der Banden des 2-Benzoyl-thieno-(3,2-b)benzofurans (XXIII),
b) die des 2-Benzoyl-thieno(3,2-b)thionaphthens (XXIV),
c) die des 2-Benzoyl-6-methoxy-thieno(3,2-b)thionaphthens (XXV).

Die tiefen Lagen der Carbonyladsorptionsbanden 1611 cm^{-1} (a), 1618 cm^{-1} (b) und 1625 cm^{-1} (c) werden durch die starke Konjugation in den Molekülen hervorgerufen. Ansonsten weisen diese IR-Spektren die wichtigsten Banden auf, die sich auch in den Spektren der Grundkörper (Seite 19) finden. Im Spektrum des 2-Benzoyl-6-methoxy-thieno(3,2-b)thionaphthens (XXV)finden sich zusätzlich die beiden Banden 1270 cm^{-1} und

1025 cm^{-1}, die der sym. bzw. asym. C-O -Valenzschwingung des $-OCH_3$-Substituenten zugeordnet werden. Bei 1195 cm^{-1} erscheint im Spektrum des 2-Benzoyl-thieno(3,2-b)benzofurans (XXIII) die C-O -Valenzschwingungsbande des Furanringes. Im Spektrum des 2-Benzoyl-6-methoxy-thieno(3,2-b)thionaphthens (XXV) fehlt eine starke Adsorptionsbande bei 760 cm^{-1}. Diese Bande ist charakteristisch für o-disubstituierte Aromaten mit vier freien Wasserstoffatomen.

Tabelle 7: Umsetzungen mit Phenacylmercaptan.

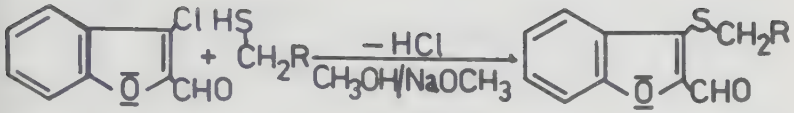
Ringschlußprodukt	Ausb.	Smp. °C	Aussehen
2-Benzoyl-thieno(3,2-b)benzofuran (XXIII)	80 %	152°	hellgelbe Nadeln
2-Benzoyl-thieno(3,2-b)thionaphthen (XXIV)	78 %	144°	gelbe Nadeln
2-Benzoyl-6-methoxy-thieno(3,2-b)thionaphthen (XXV)	75 %	176°	orangefarbene Nadeln

14) Umsetzungen mit Mercaptanen.

3-(Aethyl-mercapto)-benzofuran-2-aldehyd (XXVI) und

3-(n-Butyl-mercapto)-benzofuran-2-aldehyd (XXVII).

Wie schon in Kapitel I/3 dargelegt wurde, war eine Umsetzung der von uns dargestellten hetero-aromatischen 3-Chlor-2-aldehyde mit SH-Gruppen enthaltenden Verbindungen unter Chlorwasserstoffabspaltung möglich. Mit Thioglykolsäuremethylester bzw. Phenacylmercaptan fand im alkalischen Medium sofort Ringschluß statt. Bei Verwendung einfacher Mercaptane mußte die Reaktion auf der Stufe des Thioäther-aldehyds stehen bleiben:



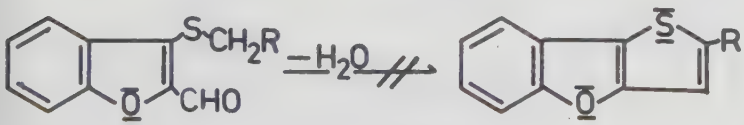
I

XXVI : R = $-CH_3$
XXVII: R = $-(CH_2)_2CH_3$

Mit Aethylmercaptan konnte der Thioäther-aldehyd XXVI als gelbe, viskose, stark lichtbrechende Flüssigkeit erhalten werden, die einen üblen, durchdringenden Geruch verbreitete. Die Ausbeute betrug 80 %. Sdp.: 106-108°C/ 0,01 mm Hg.

In analoger Weise entstand aus n-Butylmercaptan und 3-Chlorbenzofuran-2-aldehyd (I) der 3-(n-Butyl-mercapto)-benzofuran-2-aldehyd (XXVII), der sich vom Thioäther-aldehyd XXVI nur durch seinen höheren Siedepunkt unterschied. Ausbeute: 82 %, Sdp.: 146°C/ 0,01 mm Hg.

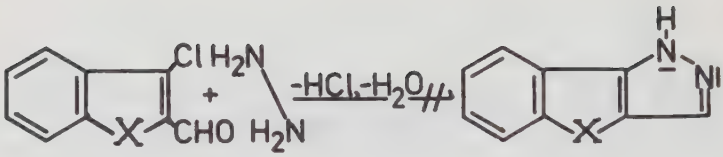
Ein Versuch mit Polyphosphorsäure Ringschluß nach:



zu erzwingen führte zur Bildung einer schwarzen, harzartigen Masse.

15) Umsetzungen mit Hydrazin und Phenylhydrazin.

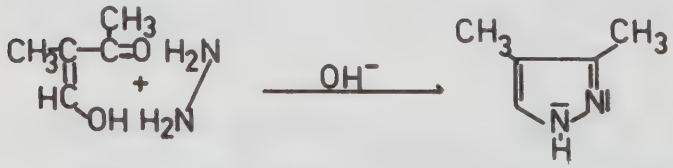
Die Umsetzung der von uns dargestellten hetero-aromatischen 3-Chlor-2-aldehyde mit Hydrazin sollte unter Wasser-, Salzsäureabspaltung und Ringschluß zu Pyrazolhomologen führen:



X = O, S.

Die Pyrazole gehören zu einer intensiv bearbeiteten Verbindungsklasse. Man kennt eine Menge verschiedener Synthesen, auf die wir hier nicht eingehen wollen. Meist wurden Verbindungen mit bifunktionellen, sauerstoffhaltigen Gruppen mit Hydrazin oder Phenylhydrazin, mit sauren oder alkalischen Kondensationsmitteln unter Wasseraustritt und Ringschluß kondensiert.

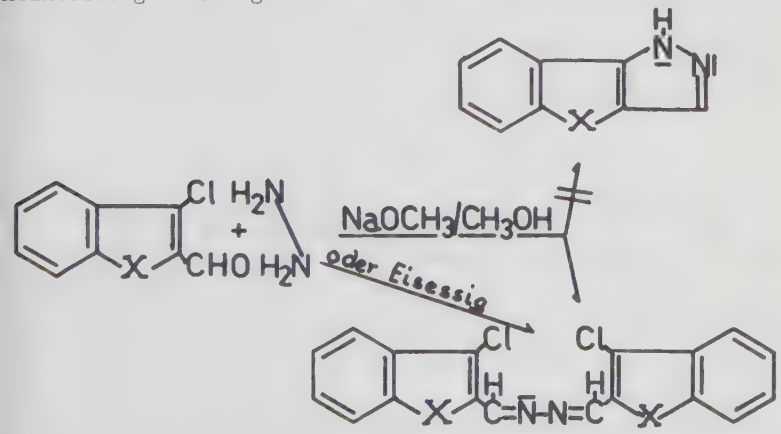
K. v. Auwers und W. Kohlhaas[20] setzten z.B. Hydroxymethylenmethyl-äthylketon mit Hydrazinsulfat und Lauge in wässrig-alkoholischer Lösung zum 3,4-Dimethyl-pyrazol um:



A. N. Nesmeyanov, N. K. Kochetkov und M. I. Rybinskaya[21] setzten Alkyl-2-chlor-vinylketone mit Hydrazinhydrat in ätherischer Lösung zu 3-Alkyl-pyrazolen um:

K. H. Schmidt[1] studierte in seiner Dissertation die Umsetzungen der von ihm dargestellten β-Chlor-vinylaldehyde mit Hy-

drazin und Phenylhydrazin in methanolischer Natriummethylatlösung. Es gelang ihm α-Aethyl-β-chlor-crotonaldehyd und α-Phenyl-β-chlor-crotonaldehyd in methanolischer Natriummethylatlösung mit Hydrazinhydrat zu 4-Aethyl-5-methyl-pyrazol, bzw. 4-Phenyl-5-methyl-pyrazol ringzuschließen. Den α-Phenyl-β-chlor-crotonaldehyd konnte er unter den gleichen Bedingungen mit Phenylhydrazin an Stelle des Hydrazinhydrats zum 1,4-Diphenyl-5-methyl-pyrazol kondensieren. Beim α-Methyl-β-chlor-zimtaldehyd erhielt er kein Ringschlußprodukt, er konnte nur das Azin, bzw. bei der Umsetzung mit Phenylhydrazin das Phenylhydrazon isolieren. Bei diesem Aldehyd war das Chlor so fest gebunden, daß die Azin-, bzw. Hydrazonbildung gegenüber der Pyrazolbildung unter Halogenwasserstoff- und Wasserabspaltung, den Vorzug hatte. Aehnliche Erfahrungen mußten wir bei der Umsetzung des 3-Chlor-benzofuran-2-aldehyds (I) und des 3-Chlor-thionaphthen-2-aldehyds (IV) mit Hydrazinhydrat in methanolischer Natriummethylatlösung machen. Auch hier war die Azinbildung bevorzugt:



I :	X = O	:	XXVIII
IV :	X = S	:	XXIX

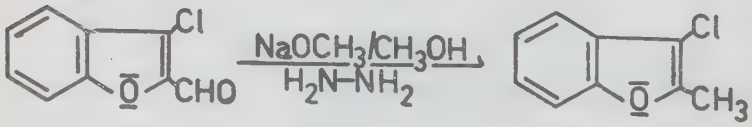
Bei den erhaltenen Azinen XXVIII und XXIX handelte es sich um gelbe, in feinen Nadeln gut kristallisierende Stoffe mit scharfen Schmelzpunkten.

Die Azindarstellung im alkalischen Medium erbrachte Ausbeuten von nur 50-60 %. Beinahe quantitativ ließen sich die Aldehyde I und IV in ihr Azin überführen, wenn in Eisessig gearbeitet wurde. Die Ausbeuten lagen dann bei 95 % und darüber.

Versuche die Aldehyde I und IV mit Phenylhydrazin in methanolischer Natriummethylatlösung umzusetzen führte jedesmal zu einer totalen Verharzung des Kolbeninhalts.

16) 2-Methyl-3-chlor-benzofuran (XXX).

Beim Arbeiten mit einem Ueberschuß an Hydrazinhydrat in methanolischer Natriummethylatlösung trat zunächst ein gelber Niederschlag auf, der sich als das Azin des 3-Chlor-benzofuran-2-aldehyds (XXIX) erwies. Wurde das Reaktionsgemisch 20 Stunden am Rückfluß gekocht, so verschwand dieser Niederschlag langsam und der Kolbeninhalt nahm eine dunkelbraune Färbung an. Beim Aufarbeiten konnte ein braunes Oel isoliert werden, dessen Hauptfraktion nach zweimaliger Destillation über eine kleine Vigreux-Kolonne bei 94°C/ 12 mm Hg überging. Die Analyse ergab, daß es sich um 2-Methyl-3-chlor-benzofuran (XXX) handelte. Es hatte eine Wolff-Kishner-Reduktion stattgefunden.



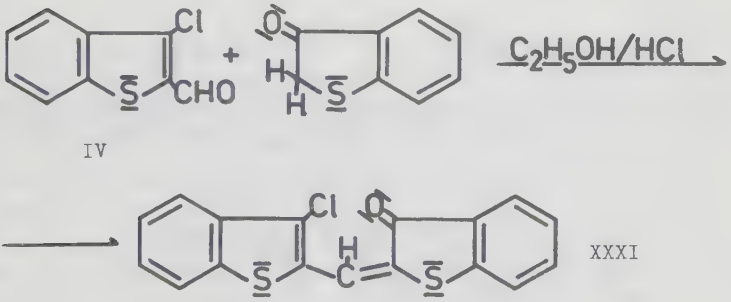
I XXX

L. Claisen[22] beschreibt das von ihm dargestellte 3-Brom-2-methyl-benzofuran als schwach gelbe, lichtbrechende Flüssigkeit vom Kp_{25}: 134-138°C, die an der Luft dunkler wird. Die gleichen Beobachtungen konnten wir bei dem von uns dargestellten 3-Chlor-2-methyl-benzofuran (XXVI) machen. Ausbeute 66 %.
Vu Thi Suu[4] führte eine ähnliche Reduktion am unsubstituierten Benzofuran-2-aldehyd in Diäthylenglykol mit Hydrazinhydrat und

KOH durch. Die Ausbeute lag bei 82 %.

17) 3-Chlorthionaphthyliden-(2')-2-thionaphthenon-3 (XXXI).

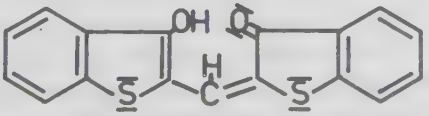
Bei dem Versuch das Rohprodukt aus der Chloraldehydsynthese des 3-Chlor-thionaphthen-2-aldehyds (IV) aus Alkohol umzukristallisieren erhielten wir meist eine geringe Menge (siehe I/1)) eines blutrot gefärbten Begleitstoffes. Seine Untersuchung ergab, daß es sich um die Verbindung XXXI handeln mußte; also um ein Kondensationsprodukt des 3-Chlor-thionaphthen-2-aldehyds (IV) mit dem bei der Reaktion nicht völlig verbrauchten 3-Hydroxy-thionaphthen. Das Kondensationsmittel Salzsäure stammte dabei von noch anhängenden Resten aus der Hydrolyse des $POCl_3$.



IV

XXXI

H. D. Hartough[16] beschreibt einen ähnlich gebauten Körper, der durch Kondensation von 3-Hydroxy-thionaphthen-2-aldehyd und Thioindoxyl in Alkohol, der mit ein paar Tropfen HCl versetzt war, erhalten wurde:

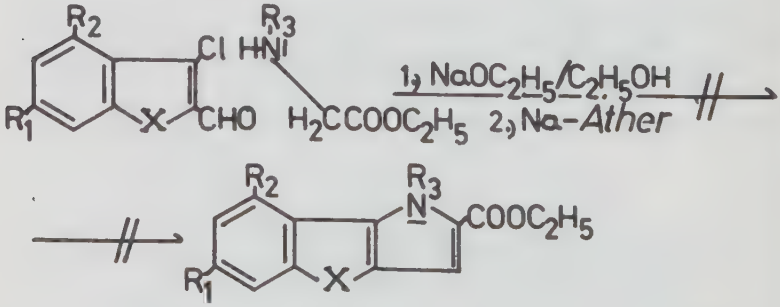


Nach Lösung äquimolekularer Mengen 3-Chlor-thionaphthen-2-al-

dehyd (IV) und Hydroxythionaphthen in Alkohol gelang es nach Zugabe einiger Tropfen konz. Salzsäure und kurzzeitigem Kochen, das 3'-Chlorthionaphthyliden-(2')-2-thionaphthenon-3 (XXXI) in präparativen Mengen mit 85 %-iger Ausbeute zu erhalten. Die blutroten Nadeln zeigten einen Schmelzpunkt von 201°C. Das so erhaltene Produkt war mit dem oben erwähnten Begleitstoff identisch.

18) Ringschlußversuche mit Sarcosin- und Glycinester.

Wir versuchten durch Umsetzung von Sarcosin- und Glycinester mit den von uns dargestellten hetero-aromatischen 3-Chlor-2-aldehyden I, III, IV, V und VI zu den entsprechenden Pyrrolhomologen zu gelangen. Schematisch sollte die Reaktion folgendermaßen verlaufen:



X = O, S. R_1 = -H, $-OCH_3$, -Cl. R_2 = -H, $-CH_3$. R_3 = -H, $-CH_3$, $-COOC_2H_5$.

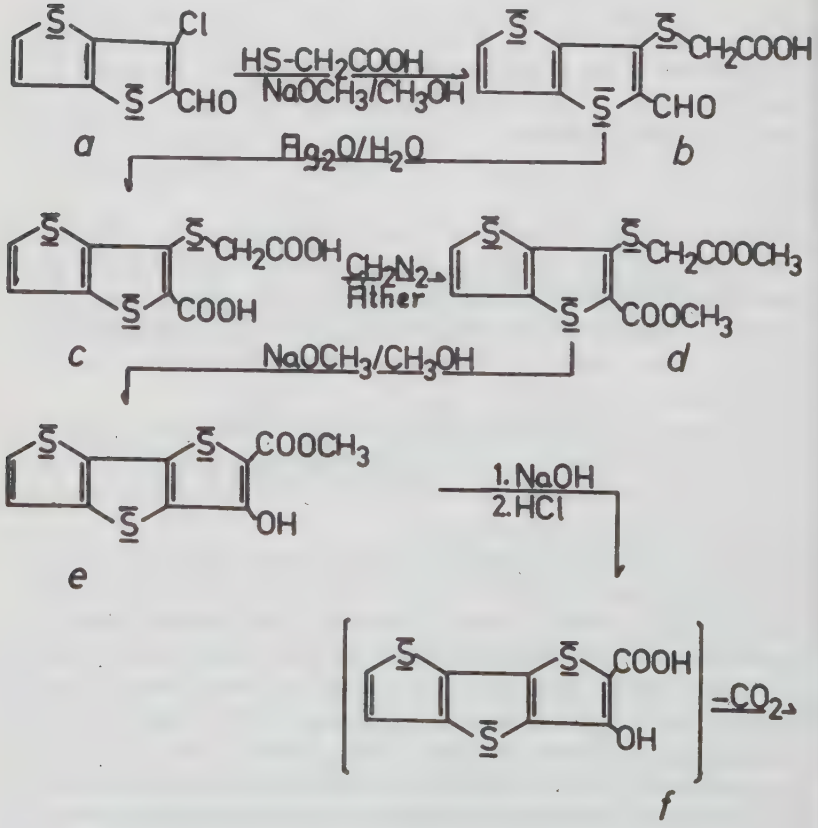
Sowohl beim Arbeiten in methanolischer Natriummethylatlösung, als auch in abs. Aether mit granuliertem Natrium erhielten wir nur dunkelbraune bis schwarze Harze, deren Aufarbeitung zu keinem Ergebnis führte. Auch ein Versuch die Umsetzung der Ester-Hydrochloride mit den oben erwähnten Chloraldehyden in abs. Aceton und Pottasche durchzuführen mißlang. Aus dem Reaktionsgemisch konnten die Ausgangsstoffe wieder isoliert werden.

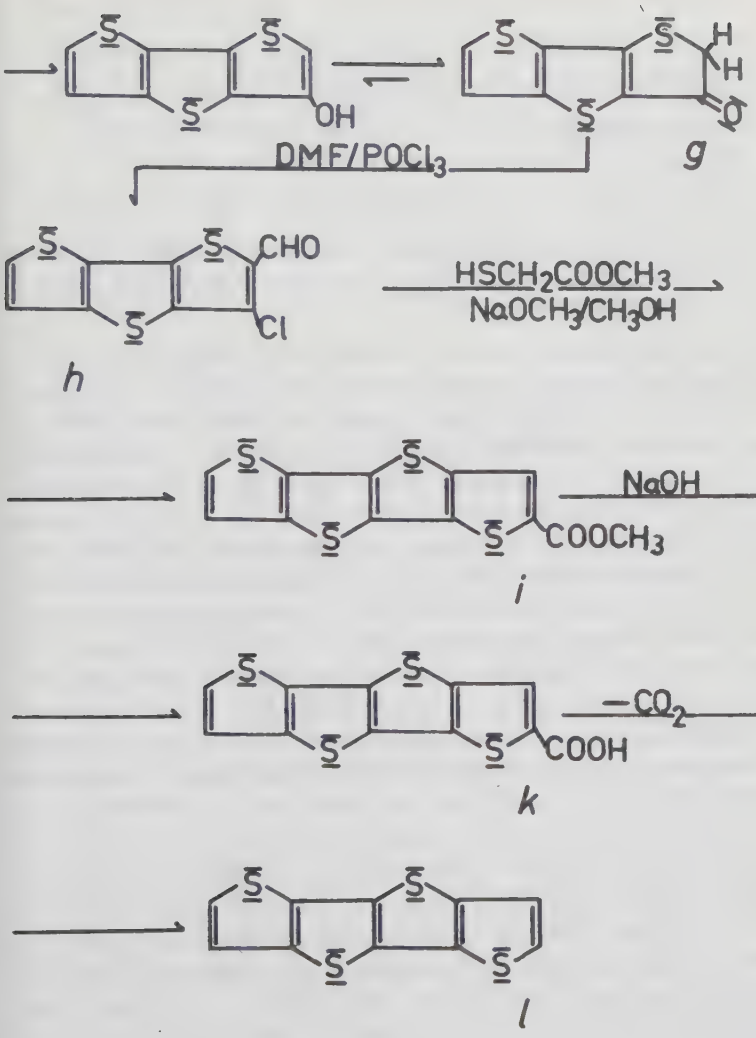
II. Beschreibung einer neuen Synthese zur Darstellung mehrfach kondensierter Thiophenringsysteme mit gegenständigen S-Atomen.

Der in Kapitel I/10) aufgezeigte Weg zum 3-Hydroxy-2-carbomethoxy-thieno(3,2-b)benzofuran (XLI), zum 3-Hydroxy-2-carbomethoxy-thieno(3,2-b)thionaphthen (XLII) und zum 3-Hydroxy-2-carbomethoxy-thieno(3,2-b:4,5-b')dithiophen (XLIII) war nicht gangbar. Die Darstellung dieser Verbindungen konnte aber auf folgendem Wege erreicht werden: Die hetero-aromatischen 3-Chlor-2-aldehyde I, III und IV wurden mit Thioglykolsäure in methanolischer Natriummethylatlösung umgesetzt; hierbei trat kein Ringschluß ein (siehe Reaktionsschema Seite 41, Schritt a-b). Aus dieser Tatsache ergab sich die Möglichkeit kondensierte 3-Hydroxy-thiophen-2-carbonsäuremethylester darzustellen.
Eine anschließende Oxydation der Formylgruppe zur entsprechenden Säure (Reaktionsschritt b-c, Seite 41), Veresterung der beiden Carboxylgruppen mittels Diazomethan (Reaktionsschritt c-d) und darauffolgender intramolekularer Dieckmann-Ringschluß führte zu den gesuchten 3-Hydroxy-2-carbomethoxy-Verbindungen (Reaktionsschritt d-e).
Durch Verseifung der Carbomethoxygruppe (Reaktionsschritt e-f) und Decarboxylierung (Reaktionsschritt f-g) der nicht rein faßbaren 3-Hydroxy-Carbonsäuren (f) gelangten wir zu den freien 3-Hydroxy-Verbindungen (g).
Diese, gegenüber den Ausgangsprodukten der unter I/1) beschriebenen Synthese, um einen Thiophenring erweiterten 3-Hydroxy-Verbindungen wurden wiederum unserer Chloraldehydsynthese unterworfen (Reaktionsschritt g-h) und lieferten das 2-Formyl-3-chlor-thieno(3,2-b)benzofuran (XLVII), das 2-Formyl-3-chlor-thieno(3,2-b)thionaphthen (XLVIII) und das 2-Formyl-3-chlor-thieno(3,2-b:4,5-b')dithiophen (XLIX).
Ringschluß der vorstehend genannten Chloraldehyde XLVII und XLIX mit Thioglykolsäuremethylester (Reaktionsschritt h-i), Verseifung (Reaktionsschritt i-k) und Decarboxylierung (Reak-

tionsschritt k-1) der dabei erhaltenen Reaktionsprodukte ergab die bisher unbekannten, dem Naphtacen der Benzolreihe entsprechenden Grundkörper.
Außerdem wurden die 3-Chlor-2-aldehyde XLVII und XLVIII mit Phenacylmercaptan umgesetzt.

Schematisch, hier am Beispiel des 2-Formyl-3-chlor-thieno-(3,2-b)thiophens (III) als Ausgangsprodukt dargestellt, verlief die Synthese folgendermaßen:




OH
H
H
O
g
DMF/POCl3
CHO
Cl
h
HSCH2COOCH3
NaOCH3/CH3OH
NaOH
COOCH3
i
−CO2
COOH
k
l

1) Umsetzungen mit Thioglykolsäure. 3-(Carboxy-methyl-mercapto)-benzofuran-2-aldehyd (XXXII), 3-(Carboxy-methyl-mercapto)-thionaphthen-2-aldehyd (XXXIII) und 3-(Carboxy-methyl-mercapto)-2-formyl-thieno(3,2-b)thiophen (XXXIV).

Die Umsetzung mit Thioglykolsäure (siehe Schritt a-b, Reaktionsschema Seite 41) führten wir im Allgemeinen nach folgender Vorschrift durch:

Jeweils 0,05 Mol der 3-Chlor-2-aldehyde I, III und IV wurde bei Raumtemperatur in 150 ml einer frisch bereiteten, genau 0,1 Mol Natriummethylat enthaltenden, methanolischen Natriummethylatlösung aufgelöst. Anschließend wurde die äquivalente Menge (0,05 Mol) vorher destillierte, wasserfreie Thioglykolsäure zugetropft. Unter ständigem Rühren wurde das Reaktionsgemisch innerhalb einer Stunde zum Sieden erhitzt. Nach ca. halbstündigem Sieden konnte eine Trübung (NaCl -Ausfällung) und Gelbfärbung des Kolbeninhaltes beobachtet werden. Die gesamte Reaktionszeit betrug zwei Stunden. Der Kolbeninhalt wurde abkühlen lassen und nach Erreichen der Raumtemperatur in 400 ml Eiswasser gegossen. Beim Ansäuern mit verd. Salzsäure bis kongorot mußte streng darauf geachtet werden, daß die Temperatur nicht über $0^{\circ}C$ anstieg, denn bereits im schwach sauren Medium neigten die freien Säuren bei Temperaturen um $20^{\circ}C$ zur Decarboxylierung.
Die Ausfällung der freien Säuren XXXII, XXXIII und XXXIV erfolgte ziemlich langsam. Die angesäuerten, wässrigen Lösungen der Säuren wurden daher über Nacht im Kühlschrank bei $0^{\circ}C$ stehen gelassen. Am darauffolgenden Tage wurden die flockigen Niederschläge auf einer Nutsche gesammelt, mit jeweils 50 ml Eiswasser gewaschen und im Vakuumexsiccator über $CaCl_2$ getrocknet. Die Reinheit der so erhaltenen Reaktionsprodukte reichte aus um sofort weiter verarbeitet werden zu können.
Die Verbindungen XXXII, XXXIII und XXXIV sind in Tabelle 11,

Seite 59 aufgeführt.

2) Oxydation der Formylgruppe der unter II/1) beschriebenen Verbindungen XXXII, XXXIII und XXXIV. 3-(Carboxy-methyl-mercapto)-benzofuran-2-carbonsäure (XXXV), 3-(Carboxy-methyl-mercapto)-thionaphthen-2-carbonsäure (XXXVI) und 3-(Carboxy-methyl-mercapto)-2-carboxy-thieno(3,2-b)thiophen (XXXVII).

Das bereits unter I/8) erwähnte, von E. Campaigne[17] beschriebene Oxydationsverfahren mit dem hetero-aromatische Aldehyde mit Hilfe von frisch bereitetem, in wässriger Lösung suspendiertem Silberoxyd in die entsprechenden Carbonsäuren übergeführt werden können, wurde von uns auch hier angewendet. Während E. Campaigne mit einem geringen Ueberschuß an Silberoxyd arbeitete, mußten wir bei diesen Oxydationen darauf achten, daß genau die äquivalente Menge Silberoxyd, die zur Oxydation der Formylgruppen notwendig war, eingesetzt wurde. Außerdem durfte die Reaktionstemperatur nicht über 45°C gesteigert werden. Bei Silberoxydüberschuß oder Reaktionstemperaturen über 45°C sanken die Ausbeuten, vor allem bei der 3-(Carboxy-methyl-mercapto)-benzofuran-2-carbonsäure (XXXV), teilweise bis auf 5% ab. Die Oxydation wurde folgendermaßen durchgeführt:

Zu einer frisch bereiteten, wässrigen Silberoxydsupension, die genau 0,03 Mol Silberoxyd enthielt, wurde unter kräftigem Rühren jeweils 0,03 Mol der Aldehyde XXXII, XXXIII bzw. XXXIV zugegeben. Die Reaktion war in allen drei Fällen schwach exotherm. Es genügte ein anschließendes Erhitzen unter Rühren auf 45°C über einen Zeitraum von 45 Minuten um die Reaktion zu Ende zu führen. Die Aufarbeitung der entstandenen Dicarbonsäuren erfolgte ähnlich der unter II/1) beschriebenen Abtrennung der Substanzen XXXII, XXXIII und XXXIV. Die erhaltenen Dicarbonsäuren XXXV, XXXVI und XXXVII waren

gegenüber Mineralsäure noch unbeständiger als XXXII, XXXIII und XXXIV. Schon bei Temperaturen um 5°C trat im kongosaurem Medium Decarboxylierung ein. Nach Entfernung aller Mineralsäurespuren konnten die Dicarbonsäuren aus Wasser umkristallisiert werden.
Die so dargestellten Verbindungen XXXV, XXXVI und XXXVII sind in Tabelle 11, Seite 59 aufgeführt.

3) Veresterung der Dicarbonsäuren XXXV, XXXVI und XXXVII mit Diazomethan. 3-(Carbomethoxy-methyl-mercapto)-benzofuran-2-carbonsäuremethylester (XXXVIII), 3-(Carbomethoxy-methyl-mercapto)-thionaphthen-2-carbonsäuremethylester (XXXIX) und 3-(Carbomethoxy-methyl-mercapto)-2-carbomethoxy-thieno(3,2-b)thiophen (XL).

Die Veresterung der Dicarbonsäuren XXXV, XXXVI und XXXVII (Schritt c-d, Reaktionsschema Seite 41) wurde in ätherischer Lösung mit Diazomethan durchgeführt. Sie wurden in trockenem Aether gelöst und eine, das Dreifache der benötigten Menge enthaltende, ätherische Diazomethanlösung zugegeben. Nach zwölfstündigem Stehen im Dunkeln war die Veresterung beendet. Die Reaktionsprodukte konnten nach Entfernung des restlichen Diazomethans und des Aethers in kristalliner Form erhalten werden (siehe Tabelle 11, Seite 59).

4) Dieckmann Ringschluß. 3-Hydroxy-2-carbomethoxy-thieno-(3,2-b)benzofuran (XLI), 3-Hydroxy-2-carbomethoxy-thieno(3,2-b)thionaphthen (XLII) und 3-Hydroxy-2-carbomethoxy-thieno(3,2-b:4,5-b')dithiophen (XLIII).

Die erhaltenen Dicarbonsäureester XXXVIII, XXXIX und XL (siehe auch I/12), Seite 29) konnten nunmehr einer intramolekularen Dieckmann-Kondensation unterworfen werden (Schritt d-e,

Reaktionsschema Seite 41).
Es zeigte sich, daß die Ausbeuten bei diesen Ringschlußreaktionen weitgehend von 2 Punkten abhingen: Erstens war es notwendig mit aus Natrium und abs. Methanol frisch bereiteter 2n Natriummethylatlösung zu arbeiten. Zweitens mußte eine Mindestreaktionszeit von 5 Stunden, besser aber 6-7 Stunden eingehalten werden. Dieckmann-Kondensationen mit käuflichem Natriummethylat gaben bis zu 50% schlechtere Ausbeuten, desgleichen auch Reaktionszeiten unter 5 Stunden. Unter Berücksichtigung dieser Voraussetzungen gelang es die Ausbeuten dieser Kondensationen auf über 90% zu steigern. Im einzelnen gingen wir folgendermaßen vor:

Zu je 200 ml einer frisch bereiteten 2n Natriummethylatlösung wurden je 0,02 Mol der Dicarbonsäureester XXXVIII, XXXIX, bzw. XL gegeben und jeweils das Ganze 6-7 Stunden am Rückfluß gekocht. Die Abtrennung der Reaktionsprodukte erfolgte analog der bei den unter I/3) beschriebenen Ringschlußreaktionen mit 3-Chlor-2-aldehyden und Thioglykolsäuremethylester angewandten Methode.
Die Ringschlußprodukte XLI, XLII und XLIII sind in Tabelle 11, Seite59 aufgeführt.

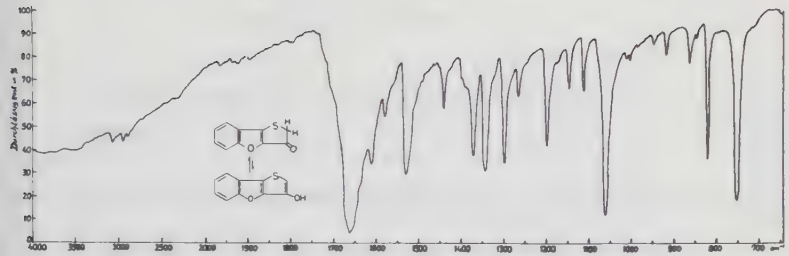
5) Verseifung und Decarboxylierung der 3-Hydroxy-2-carbonsäuremethylester XLI, XLII und XLIII. 3-Hydroxy-thieno-(3,2-b)benzofuran (XLIV), 3-Hydroxy-thieno(3,2-b)thionaphthen (XLV) und 3-Hydroxy-thieno(3,2-b:4,5-b')dithiophen (XLVI).

Wie zu erwarten war, gelang es nicht die 3-Hydroxy-2-carbonsäuren als freie Säuren zu erhalten. Bei der Verseifung der Ester XLI, XLII und XLIII in methanolischer Kalilauge oder 2n, wässriger Natronlauge erhielten wir bei der Aufarbeitung immer die decarboxylierten Produkte XLIV, XLV, bzw. XLVI. (siehe hierzu Reaktionsschema Seite 41, Schritte e-f-g).

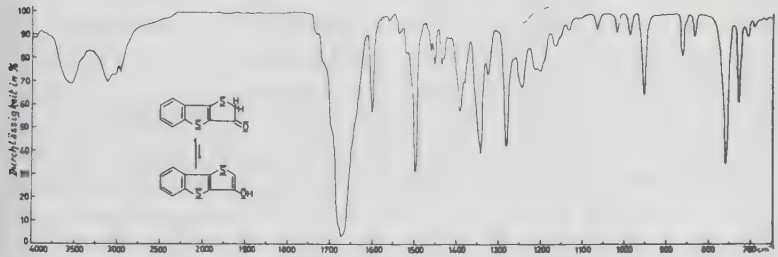
Die Verwandtschaft des 3-Hydroxy-thieno(3,2-b)benzofurans (XLIV), des 3-Hydroxy-thieno(3,2-b)thionaphthens (XLV) und des 3-Hydroxy-thieno(3,2-b:4,5-b')dithiophens (XLVI) mit dem Thioindoxyl ließ eine große Sauerstoffempfindlichkeit dieser Verbindungen erwarten, deshalb wurde die oben beschriebene Verseifung unter einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt. In der Tat zeigten die Kristalle der Verbindung XLIV nach ca. 10-minütigem Stehen an der Luft eine schwache, oberflächliche Rotfärbung. Die Verbindungen XLV und XLVI konnten mehrere Tage an der Luft gehalten werden, bis eine rötliche Verfärbung eintrat. Im Vergleich zum Thioindoxyl waren sie gegenüber Oxydationsmitteln wesentlich beständiger. Um die entsprechenden indigoiden Farbstoffe zu erhalten, mußten wir mit Kaliumferricyanid oxydieren (siehe hierzu Kapitel II/7)). In Tabelle 11, Seite 59 sind die dargestellten 3-Hydroxy-Verbindungen XLIV, XLV und XLVI aufgeführt.

6) <u>IR-Spektren der unter II/5) besprochenen Verbindungen XLIV, XLV und XLVI.</u>

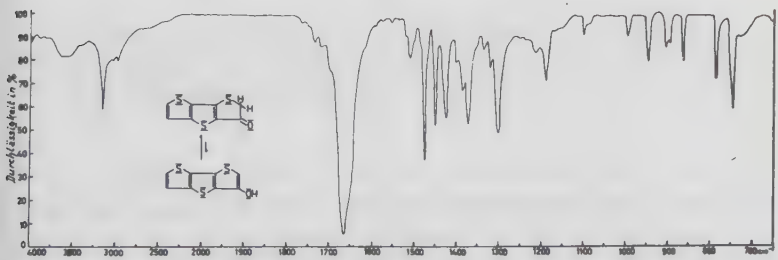
Die 3-Hydroxyverbindungen XLIV, XLV und XLVI lieferten neben $FeCl_3$-Reaktionen, die in ihrer Intensität von XLIV nach XLVI stark abnahmen auch die entsprechenden 2,4-Dinitrophenylhydrazone, was auf eine Keto-Enol-Tautomerie hindeutete. Um weitere Aussagen über diese Körper in Bezug auf die Lage des Keto-Enol-Gleichgewichtes und auf den aromatischen, bzw. nichtaromatischen Charakter der ankondensierten Thiophenringe machen zu können wurden die IR-Spektren dieser Verbindungen aufgenommen (KBr-Presslinge).



IR-Spektrum des 3-Hydroxy-thieno(3,2-b)benzofurans (XLIV).



IR-Spektrum des 3-Hydroxy-thieno(3,2-b)thionaphthens (XLV).



IR-Spektrum des 3-Hydroxy-thieno(3,2-b:4,5-b')dithiophens (XLVI).

Tabelle 8: Die wichtigsten Banden der drei IR-Spektren.

Bande (Wellenzahl)+		Zuordnung
3100 3150 3100	a) b) c)	C-H -Valenzschwingungen am Benzolkern C-H -Valenzschwingungen am Thiophenkern
2900 2960 2960	a) b) c)	C-H -Valenzschwingungen der cyclischen Methylengruppen
1660 1670 1665	a) b) c)	C=O -Valenzschwingungen der cyclischen Carbonylgruppen
1610 1600	a) b)	C=C -Valenzschwingungen im Benzolkern
1535 1497 1486 1510	a) b) c) ..... c)	C=C -Valenzschwingungen im S-5-Ring ..... C=C -Valenzschwingung im Thiophenkern
1200 1060	a) a)	C-O -Valenzschw. (sym.) im Furanring C-O -Valenzschw. (asym.) im Furanring
820, 755 760, 729	a) b)	C-H -Deformationsschwingungen

+
a) sind die Wellenzahlen der Banden des 3-Hydroxy-thieno-(3,2-b)benzofurans (XLIV),
b) die des 3-Hydroxy-thieno(3,2-b)thionaphthens (XLV),
c) die des 3-Hydroxy-thieno(3,2-b:4,5-b')dithiophens (XLVI).

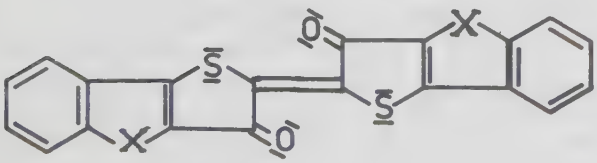
Die erhaltenen IR-Spektren deuteten eindeutig auf die Ketoform hin. Außerdem konnten wir die Beobachtung machen, daß die $FeCl_3$-Reaktion der einzelnen Verbindungen in der Reihenfolge XLIV, XLV, XLVI ständig schwächer wurde und sich im Falle der Verbindung XLVI praktisch nur noch in einer ganz schwachen Brauntönung äußerte. Eine von L. H. Briggs[23] und A. R. Ka-

tritzky[24] gemachte Feststellung, daß der Wegfall einer Doppelbindung eine Verschiebung der C=C -Bande des Thiophenkernes nach höheren Frequenzen hin erfolgt (vergl. Tab.:3, S.: 20), konnte auch hier bestätigt werden.

7) Weitere Umsetzungen der 3-Hydroxyverbindungen XLIV, XLV und XLV.

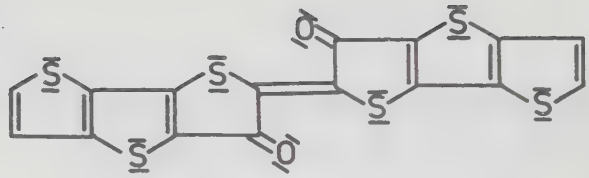
a) Oxydation zu den entsprechenden indigoiden Farbstoffen LVIII, LIX und LX.

Wie schon unter II/5) erwähnt, ließ sich vor allem das 3-Hydroxy-thieno(3,2-b)benzofuran (XLIV) durch Luftsauerstoff langsam in einen roten Stoff überführen. In wässriger Lösung konnten wir durch Oxydation mit Ferricyankalium tief dunkelrot gefärbte Körper aus den Verbindungen XLIV und XLV erhalten, das Oxydationsprodukt der Verbindung XLVI war rotviolett gefärbt. Die Reaktionsprodukte LVIII, LIX und LX fielen sehr fein an und ließen sich nur äußerst schlecht filtrieren. Ihre Struktur entspricht wahrscheinlich den nachfolgenden Formeln:



LVIII : X = O LIX : X = S

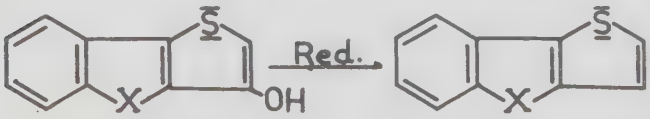
Beziehungsweise:



LX

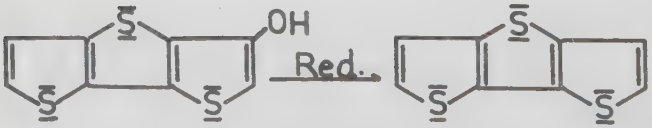
b) Reduktion der Verbindungen XLIV, XLV und XLVI zu den entsprechenden Grundkörpern.

Die Reduktion des 3-Hydroxy-thieno(3,2-b)benzofurans (XLIV), des 3-Hydroxy-thieno(3,2-b)thionaphthens (XLV), bzw. des 3-Hydroxy-thieno(3,2-b:4,5-b')dithiophens (XLVI) mußte den Kreis schließen und wieder zu den bereits dargestellten Grundkörpern Thieno(3,2-b)benzofuran (IX), Thieno(3,2-b)thionaphthen (XII), bzw. Thieno(3,2-b:4,5-b')dithiophen[25] führen:



XLIV ; X = O : IX
XLV ; X = S : XII

bzw.:



XLVI

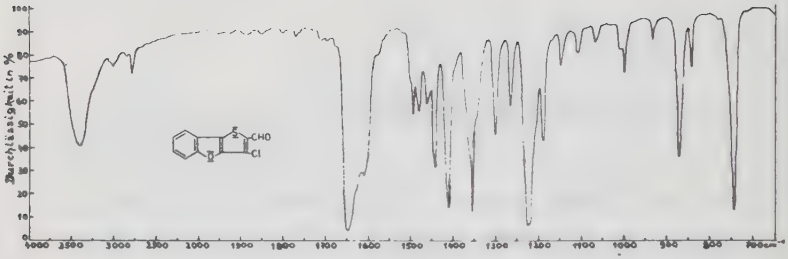
Dies gelang in methanolischer Natronlauge mit Natriumboranat. Mit durchwegs 80%-iger Ausbeute erhielten wir die entsprechenden Grundkörper. Durchgeführte Mischschmelzpunkte ergaben keine Schmelzpunktsdepression.

8) Darstellung der 3-Chlor-2-aldehyde aus den 3-Hydroxyverbindungen XLIV, XLV und XLVI. 3-Chlor-2-formyl-thieno(3,2-b)benzofuran (XLVII), 3-Chlor-2-formyl-thieno-(3,2-b)thionaphthen (XLVIII) und 3-Chlor-2-formyl-thieno(3,2-b:4,5-b')dithiophen (XLIX).

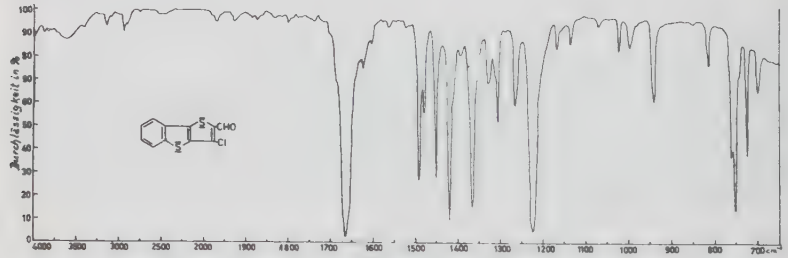
Zur Synthese der 3-Chlor-2-aldehyde XLVII, XLVIII und XLIX bedienten wir uns der unter I/1) näher beschriebenen Methode. (Siehe auch Reaktiosschema Seite 42, Schritt g-h).
Wir erhielten die obengenannten Verbindungen in kristalliner Form. Die meist nadelförmigen Kristalle waren, mit Ausnahme des schwach gelben 3-Chlor-2-formyl-thieno(3,2-b:4,5-b')dithiophens (XLIX), farblos. In Tabelle 11, Seite 59 sind diese Verbindungen aufgeführt.

9) IR-Spektren der Aldehyde XLVII, XLVIII und XLIX.

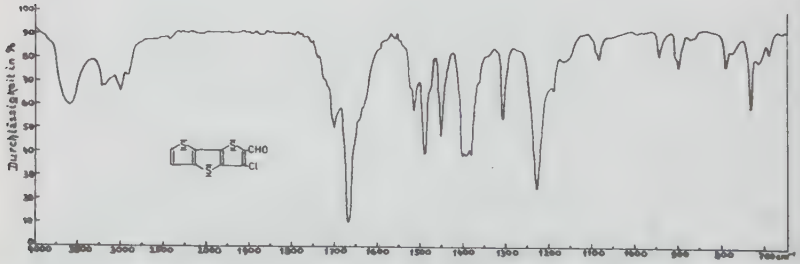
Es war zu erwarten, daß die IR-Spektren der Verbindungen XLVII, XLVIII und XLIX eine weitgehende Aenlichkeit mit denen der 3-Chlor-2-aldehyde I, III und IV (siehe I/2)) zeigten. Kleinere Verschiebungen in der Lage einiger wichtiger Banden werden wahrscheinlich durch die größere Konjugation innerhalb der dreifach-kondensierten, hetero-aromatischen Ringsysteme hervorgerufen. Alle 3-Chlor-2-aldehyde, die mindestens einen Thiophenkern enthielten, zeigten zwischen 1200 cm^{-1} und 1240 cm^{-1} eine starke Bande, deren Ursprung nicht geklärt werden konnte. Die im Aldehyd XLIX im Bereich zwischen 688 cm^{-1} und 750 cm^{-1} aufgetretenen Banden können nach Koji Nakanishi[26] als charakteristisch für die C-H-Deformationsschwingungen am Thiophenring angesehen werden.



IR-Spektrum des 3-Chlor-2-formyl-thieno(3,2-b)benzofurans (XLVII).



IR-Spektrum des 3-Chlor-2-formyl-thieno(3,2-b)thionaphthens (XLVIII).



IR-Spektrum des 3-Chlor-2-formyl-thieno(3,2-b:4,5-b')dithiophens (XLIX).

Tabelle 9: Die wichtigsten Banden der drei IR-Spektren.

Bande (Wellenzahl) a) b) c) +	Zuordnung
2795 a) 2920 b) 2995 c)	aliphatische C-H -Valenzschwingungen
1646 a) 1665 b) 1669 c)	C=O -Valenzschwingungen der Aldehydgruppe
1590 a) 1602 b)	aromatische C=C -Valenzschwingungen im Benzolkern
1610 a)	C=C -Valenzschwing. i. Furanring
.....	.....
1496 a) 1495 b) 1490 c)	C=C -Valenzschwingungen im Thiophenring
1189 a) 1066 a)	sym. C-O -Valenzschw. i. Furanring asym. C-O -Valenzschw. i. Furanring
870,841,744 a) 812,751,699 b) 730,688 c)	C-H -Deformationsschwingungen

+
a) sind die Wellenzahlen der Banden des 3-Chlor-2-formyl-thieno(3,2-b)benzofurans (XLVII),
b) die des 3-Chlor-2-formyl-thieno(3,2-b)thionaphthens (XLVIII),
c) die des 3-Chlor-2-formyl-thieno(3,2-b:4,5-b')dithiophens (XLIX).

10) Ringschluß mit Thioglykolsäuremethylester. 2-Carbomethoxy-thieno(3,2-b)-benzofuro(4,5-b')thiophen (L) und 2-Carbomethoxy-thieno(3,2-b:5,4-b':5,4-b")trithiophen (LI).

Die Umsetzungen mit Thioglykolsäuremethylester wurden analog den unter I/3) aufgeführten Reaktionsbedingungen mit den

3-Chlor-2-aldehyden XLVII und XLIX durchgeführt (Reaktionsschema Seite 42, Schritt h-i).
Das 2-Carbomethoxy-thieno(3,2-b)benzofuro(4,5-b')thiophen (L) konnte aus Methanol in Form farbloser Nadeln mit einer Ausbeute von 87% erhalten werden.(Schmelzpunkt 195°C).
Mit einer Rohausbeute von 84% erhielten wir das 2-Carbomethoxy-thieno(3,2-b:5,4-b':5',4'-b'')trithiophen (LI). Diese Verbindung ließ sich aus gängigen Lösungsmitteln nicht oder nur mit sehr großen Verlusten umkristallisieren, wobei auch kein völlig reines Produkt erhalten werden konnte. Sie wurde daher gleich weiter verarbeitet. (Siehe Tabelle 11, Seite 59).

11) Verseifung der Ester L und LI. 2-Carboxy-thieno(3,2-b)-benzofuro(4,5-b')thiophen (LII) und 2-Carboxy-thieno-(3,2-b:5,4-b':5',4'-b'')trithiophen (LIII).

Die Ester L und LI wurden, wie unter I/4) beschrieben, mit 5%-iger, methanolischer Kalilauge verseift (siehe Reaktionsschema Seite 42, Schritt i-k); jedoch war es nicht möglich die entstandenen Carbonsäuren LII und LIII durch Lösen in 40%-iger Natronlauge, Filtrieren und Wiederausfällen mit HCl einer Vorreinigung zu unterziehen. Es gelang im Falle der Carbonsäure LII eine Reindarstellung durch Sublimation im Hochvakuum. Sie wurde mit 95% Ausbeute in Form schwach gelber Stäbchen, deren Schmelzpunkt über 300°C lag, erhalten.
Die Carbonsäure LIII wurde sofort weiterverarbeitet. Die obengenannten Verbindungen LII und LIII sind in Tabelle 11, Seite 59) aufgeführt.

12) Darstellung der Grundkörper. Thieno(3,2-b)-benzofuro-(4,5-b')thiophen (LIV) und Thieno(3,2-b:5,4-b':5',4'-b'')trithiophen (LV).

Die Decarboxylierung (siehe Reaktionsschema Seite 42,

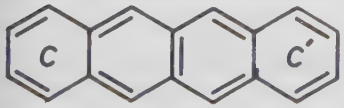
Schritt k-l) der unter II/11) beschriebenen Carbonsäuren LII und LIII wurde ebenfalls nach dem von H. Gilman[14] (siehe I/5)) beschriebenen Verfahren durchgeführt. Die Grundkörper LIV und LV waren im Gegensatz zu den dreifach kondensierten, hetero-aromatischen Grundkörpern IX, XII und XV nicht wasserdampfflüchtig. Ihre Abtrennung erfolgte daher folgendermaßen:

Nach Beendigung der CO_2-Entwicklung wurde abkühlen lassen, dann Wasser und konz. Schwefelsäure zugegeben. Der Niederschlag enthielt neben dem Reaktionsprodukt noch Cu-Pulver. Letzteres wurde nicht abgetrennt, sondern zusammen mit dem Reaktionsprodukt auf einer Nutsche gesammelt. Nach Waschen mit viel Wasser wurde im Vakuumexsiccator über $CaCl_2$ getrocknet und anschließend im Hochvakuum sublimiert.

Das Thieno(3,2-b)-benzofuro(4,5-b')thiophen (LIV) wurde anschließend aus Petroläther umkristallisiert, dabei erhielten wir farblose Stäbchen vom Schmelzpunkt 109°C. Die ausbeute betrug 87%.

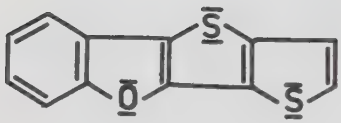
Das Thieno(3,2-b:5,4-b':5',4'-b'')trithiophen (LV) konnte nach zweimaliger Sublimation im Hochvakuum und nachfolgendem Unkristallisieren aus Methylcyclohexan in Form gelber Prismen vom Schmelzpunkt 197°C erhalten werden. Die Ausbeute betrug, bezogen auf eingesetzten Carbonsäureester LI 44%.

Die Bindungsstruktur (A) des Naphthacens:



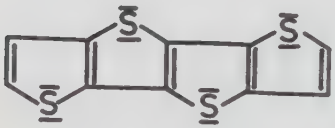
(A) Smp.: 335°C orange

stellt im Einklang mit der Fries'schen Regel die stabilste Anordnung dar. Sie enthält zwei endständige, chinoide Ringe c und c'. Eine derartige Struktur ist bei dem von uns dargestellten Thieno(3,2-b)-benzofuro(4,5-b')thiophen (LIV) :



Smp.: 109°C
farblos

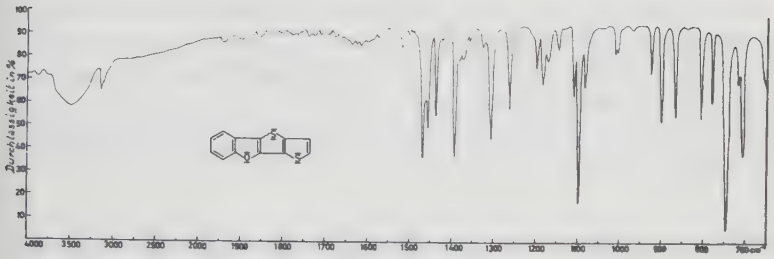
und dem Thieno(3,2-b:5,4-b':5',4'-b'')trithiophen (LV)



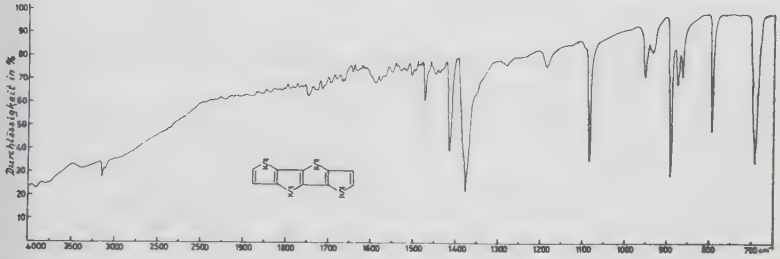
Smp.: 197°C
gelb

nicht möglich, was einer, gegenüber dem Naphthacen wesentlich geringeren Reaktionsfähigkeit gleichkommt.
Während das Naphthacen in konz. Schwefelsäure eine moosgrüne Lösungsfarbe zeigt, sind die Lösungsfarben der von uns dargestellten Grundkörper LIV und LV weinrot. Nach eintägigem Stehen an der Luft schlägt die Lösungsfarbe des Thieno-(3,2-b:5,4-b':5',4'-b'')trithiophens (LV) in konz. Schwefelsäure ebenfalls nach dunkelgrün um.

13) IR-Spektren der Grundkörper LIV und LV.



IR-Spektrum des Thieno(3,2-b)-benzofuro(4,5-b)thiophens(LIV).



IR-Spektrum des Thieno(3,2-b:5,4-b':5',4'-b")trithiophens (LV).

Tabelle 10: Die wichtigsten Banden der beiden IR-Spektren.

Bande (Wellenzahl)$^{+}$		Zuordnung
1470 1472	a) b)	C=C -Valenzschwingungen i. Thiophenring
1455	a)	C=C -Valenzschwingung i. Benzolring
1185	a)	C-O -Valenzschwingung i. Furanring

+
a) sind die Wellenzahlen der Banden des Thieno(3,2-b)-benzofuro(4,5-b')thiophens (LIV),
b) die des Thieno(3,2-b:5,4-b':5',4'-b'')trithiophens (LV).

Unter Berücksichtigung der im Grundkörper LIV zusätzlich auftretenden Bande der C=C -Valenzschwingung im Benzolkern (1455 cm^{-1}) und der C-O -Valenzschwingungsbande des Furanringes (1185 cm^{-1}) konnte eine, erwartete, weitgehende Aenlichkeit beider Spektren in Bezug auf Lage und Intensität der Banden festgestellt werden.

Tabelle 11: Uebersicht über die Synthese des Thieno(3,2-b)-benzofuro(4,5-b')thiophens (LIV) und des Thieno-(3,2-b:5,4-b':5',4'-b'')trithiophens (LV). Kap.II/1)-12).

Reaktionsprodukte der einzelnen Stufen	Ausb.	Smp. °C	Aussehen
3-(Carboxy-methyl-mercapto)-benzofuran-2-aldehyd. (XXXII)	71 %	136°	farbl. Nadeln
3-(Carboxy-methyl-mercapto)-thionaphthen-2-aldehyd. (XXXIII)	83 %	138°	farblose Stäbchen
3-(Carboxy-methyl-mercapto)-2-formyl-thieno(3,2-b)thiophen. (XXXIV)	88 %	142°	gelbe Nadeln
3-(Carboxy-methyl-mercapto)-benzofuran-2-carbonsäure. (XXXV)	94 %	200° (Zers.)	hellgelbe Stäbchen
3-(Carboxy-methyl-mercapto)-thionaphthen-2-carbonsäure. (XXXVI)	66 %	217/19°	hellgelbe Nadeln
3-(Carboxy-methyl-mercapto)-2-carboxy-thieno(3,2-b)-thiophen.(XXXVII)	55 %	200° (Zers.)	wurde nicht rein dargest.

Fortsetzung Tabelle 11:

Reaktionsprodukte	Ausb.	Smp. °C	Aussehen
3-(Carbomethoxy-methyl-mercapto)-benzofuran-2-carbonsäuremethylester (XXXVIII).	80 %	61°	farbl. Nadeln
3-(Carbomethoxy-methyl-mercapto)-thionaphthen-2-carbonsäuremethylester (XXXIX)	86 %	75°	farbl. Nadeln
3-(Carbomethoxy-methyl-mercapto)-2-carbomethoxy-thieno(3,2-b)thiophen (XL).	92 %	85°	farbl. Nadeln
3-Hydroxy-2-carbomethoxy-thieno(3,2-b)benzofuran (XLI).	92 %	172°	farbl. Nadeln $FeCl_3$-Reakt.: Rotviolett
3-Hydroxy-2-carbomethoxy-thieno(3,2-b)thionaphthen (XLII).	92 %	150°	farbl. Stäbch $FeCl_3$-Reakt.: Grün
3-Hydroxy-2-carbomethoxy-thieno(3,2-b:4,5-b')dithiophen (XLIII).	91 %	160°	farbl. Prism. $FeCl_3$-Reakt.: Braun
3-Hydroxy-thieno(3,2-b)benzofuran (XLIV).	93 %	133°	farbl. Nadeln $FeCl_3$-Reakt.: Dunkelgrün
3-Hydroxy-thieno(3,2-b)-thionaphthen (XLV).	89 %	160°	farbl. Nadeln $FeCl_3$-Reakt.: Schwach rot
3-Hydroxy-thieno(3,2-b:4,5-b')dithiophen (XLVI)	98 %	ab 145° Zers.	farbl. Nadeln $FeCl_3$-Reakt.: Sehr schw.br.
3-Chlor-2-formyl-thieno-(3,2-b)benzofuran (XLVII)	80 %	160/61°	farbl. Nadeln
3-Chlor-2-formyl-thieno-(3,2-b)thionaphthen (XLVIII)	79 %	183/84°	farblose Stäbchen

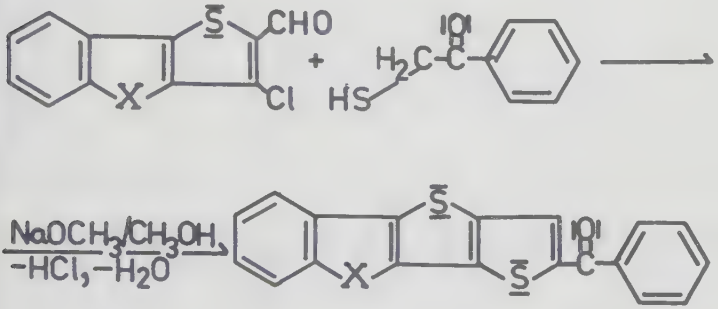
Fortsetzung Tabelle 11:

Reaktionsprodukte	Ausb.	Smp. °C	Aussehen
3-Chlor-2-formyl-thieno-(3,2-b:4,5-b')dithiophen (XLIX)	83 %	198/99°	farblose Stäbchen
2-Carbomethoxy-thieno-(3,2-b)-benzofuro(4,5-b')-thiophen (L).	87 %	195°	farbl. Nadeln
2-Carbomethoxy-thieno-(3,2-b:5,4-b':5,4-b")-trithiophen (LI).	84 % (roh)		wurde nicht völlig gereinigt
2-Carboxy-thieno(3,2-b)-benzofuro(4,5-b')thiophen (LII).	95 %	ü.300°	schwach gelbe Stäbchen
2-Carboxy-thieno(3,2-b:5,4-b':5',4'-b")trithiophen (LIII)			wurde nicht völlig gereinigt
Thieno(3,2-b)-benzofuro-(4,5-b')thiophen (LIV)	87 %	109°	farblose Stäbchen
Thieno(3,2-b:5,4-b':5',4'-b")-trithiophen (LV).	44 % siehe S.: 56	197°	gelbe Stäbchen

14) Umsetzungen der 3-Chlor-2-aldehyde XLVII und XLVIII mit Phenacylmercaptan. 2-Benzoyl-thieno(3,2-b)-benzofuro-(4,5-b')thiophen (LVI) und 2-Benzoyl-thieno(3,2-b)-thio-naphtheno(4,5-b')thiophen (LVII).

Hier gilt im Prinzip das Gleiche wie schon unter I/13), S.13 dargelegt wurde. Die geringe Löslichkeit der Reaktionsprodukte LVI und LVII in Methylalkohol bewirkte eine sofortige Ausfällung der 2-Benzoyl-Verbindungen nach Anspringen der Reaktion.

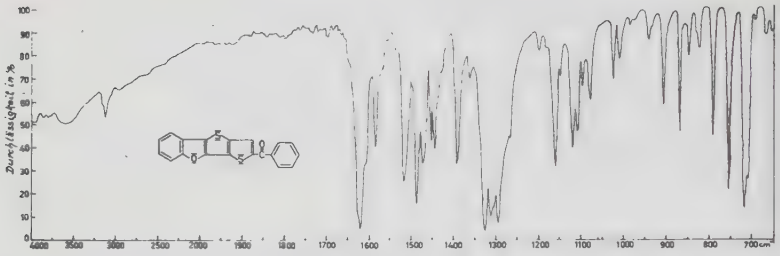
Mit Phenacylmercaptan umgesetzt wurden das 3-Chlor-2-formyl-thieno(3,2-b)benzofuran (XLVII) und das 3-Chlor-2-formyl-thieno(3,2-b)thionaphthen (XLVIII).
Schematisch verlief die Reaktion folgendermaßen:



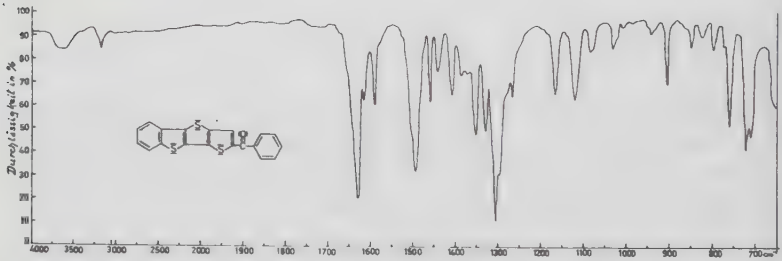
XLVII, X = O : LVI
XLVIII, X = S : LVII

Das 2-Benzoyl-thieno(3,2-b)-benzofuro(4,5-b')thiophen (LVI) erhielten wir, nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Toluol, als orangefarbene Blättchen, die sich in konz. Schwefelsäure mit rubinroter Farbe lösten. (Ausbeute 85 %, Smp. 222-223°C).
Das 2-Benzoyl-thieno(3,2-b)-thionaphtheno(4,5-b')thiophen (LVII) erhielten wir, mehrmals aus Toluol umkristallisiert, in Form gelber, bei 262-263°C schmelzender Nadeln in einer Ausbeute von 86 %. Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure: rubinrot.

15) IR-Spektren der 2-Benzoyl-Verbindungen LVI und LVII.



IR-Spektrum des 2-Benzoyl-thieno(3,2-b)-benzofuro(4,5-b')thiophens (LVI).



IR-Spektrum des 2-Benzoyl-thieno(3,2-b)-thionaphtheno(4,5-b')-thiophens (LVII).

Tabelle 12: Die wichtigsten Banden der beiden IR-Spektren.

Bande (Wellenzahl)$^+$	Zuordnung
1612 a) 1610 b)	C=O -Valenzschwingungen

Fortsetzung Tabelle 12:

1605, 1575 1605, 1580	a) b)	arom. C=C -Valenzschwingungen
1485 1490	a) b)	C=C -Valenzschw. im Thiophenring
1199	a)	C-O -Valenzschw. im Furanring
790, 755, 715 768, 720, 710	a) b)	C-H -Deformationsschwingungen

+
a) sind die Wellenzahlen der Banden des 2-Benzoyl-thieno-(3,2-b)-benzofuro(4,5-b')thiophens (LVI),
b) die des 2-Benzoyl-thieno(3,2-b)-thionaphtheno(4,5-b')thiophens (LVII).

Die tiefen Lagen der Carbonylabsorbtionsbanden 1611 cm^{-1} (a) und 1610 cm^{-1} (b) können auch hier, wie schon unter I/13) beschrieben, mit der starken Konjugation in den Molekülen begründet werden (zum Vergleich: $\nu_{C=O}$ des 2-Benzoyl-thieno-(3,2-b)benzofurans (XXIII) 1611cm^{-1}, $\nu_{C=O}$ des 2-Benzoyl-thieno(3,2-b)thionaphthens (XXIV) 1618cm^{-1}). Beim Vergleich mit den Spektren der dreifach kondensierten, hetero-aromatischen 2-Benzoylverbindungen XXIII und XXIV können nur geringfügige Verschiebungen (±5 K) der restlichen, wichtigen Banden festgestellt werden.

16) Tabelle 13: Uebersicht über die Ringschlüsse mit Phenacylmercaptan.

Ringschlußprodukt	Ausb.	Smp. °C	Aussehen
2-Benzoyl-thieno(3,2-b)-benzofuro(4,5-b')thiophen (LVI).	85 %	222/23°	orangefarbene Blättchen

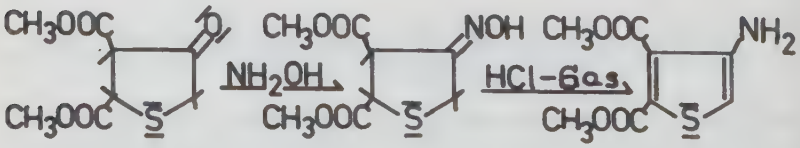
Fortsetzung Tabelle 13:

2-Benzoyl-thieno(3,2-b)-thionaphtheno(4,5-b)thiophen (LVII).	86 %	262/63°	gelbe Nadeln

III. Darstellung hetero-aromatischer 3-Amino-2-carbonsäure-methylester.

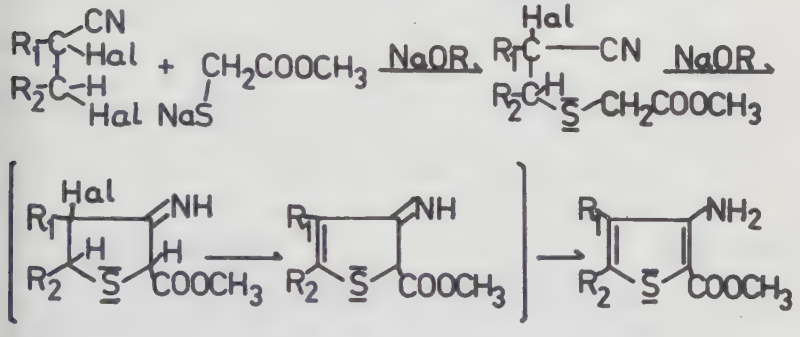
Ueberblick.

Amino-thiophencarbonsäureester wurden bisher nur verhältnismäßig wenig in der Literatur beschrieben. E. Benary und A. Baravian[27] erhielten aus dem 3-Hydroxy-5-methyl-thiophencarbonsäure-4-äthylester durch Ammoniumacetatschmelze den 3-Amino-thiophencarbonsäureester. H. Fießelmann und H. Schädler[28] konnten zeigen, daß sich diese Methode nicht auf andere Hydroxy-thiophencarbonsäureester übertragen ließ.
Im Rahmen ihrer Arbeiten zu einer Biotinsynthese stellten L. C. Cheney und I. R. Piening[29] 3-Amino-4-carbäthoxy-thiophenfettsäure-2-ester her. Das aus den Thiophanoncarbonsäureestern dargestellte Oxim gab beim Behandeln mit Chlorwasserstoffgas das Hydrochlorid des Amino-thiophencarbonsäureesters. Diese Methode konnte H. Fießelmann und H. Schädler[28] verallgemeinert werden.



Mit einer neuen Methode gelang es H. Fießelmann und H. Meckl[30] in einem Eintopfverfahren aus α,β-Dihalogenverbindungen und Thioglykolsäuremethylester mittels Alkoholats verschiedene

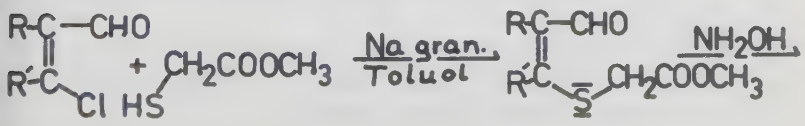
3-Amino-thiophencarbonsäureester aufzubauen. K. H. Büttner setzte in seiner Dissertation[31] die Arbeit von H. Meckl fort und verwendete α-substituierte und α,β-substituierte α,β-Dihalogennitrile. Mit überschüssigem Natriummethylat in abs. Aether kam er direkt zu 4-, bzw. 4,5-substituierten 3-Amino-thiophencarbonsäure-2-methylestern.

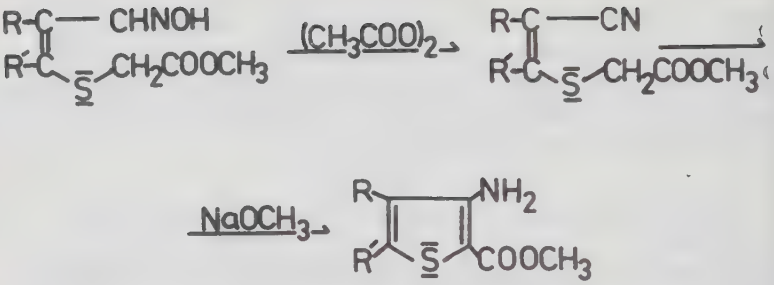


Anknüpfend an die Umsetzungen der α-Halogen-vinylnitrile mit Thioglykolsäuremethylester und alkalischen Kondensationsmitteln zu 3-Amino-thiophencarbonsäuremethylestern gelang es H. Fießelmann und K. H. Schmidt[1], ausgehend von den von ihnen dargestellten β-Chlor-vinylaldehyden zu 4,5-substituierten 3-Amino-thiophencarbonsäure-2-methylestern zu gelangen.

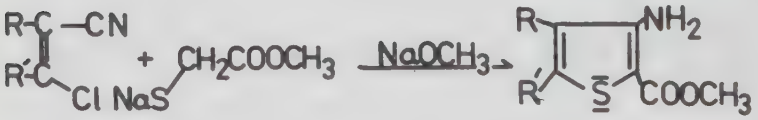
K. H. Schmidt konnte zwei Wege zu den gesuchten 3-Amino-thiophencarbonsäureestern aufzeigen:

1. Umsetzung von β-Chlor-vinylaldehyden mit Na-Thioglykolsäuremethylester zu β-(Carbomethoxy-methyl-mercapto)-vinylaldehyden. Ueberführung in die Nitrile und Ringschluß zu 3-Amino-thiophencarbonsäure-2-methylester:





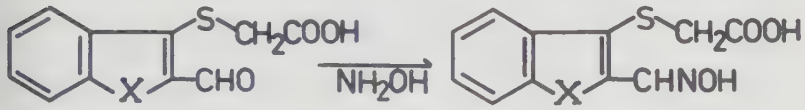
2. Ringschluß von β-Chlor-vinylnitrilen mit Thioglykolsäure-methylester zu 3-Amino-thiophencarbonsäure-2-methylestern:



1) Umsetzungen mit Hydroxylamin. 3-(Carboxy-methyl-mercapto)-benzofuran-2-aldehydoxim (LXI). 3-(Carboxy-methyl-mercapto)-thionaphthen-2-aldehydoxim (LXII).

Die Versuche mit Na-Thioglykolsäuremethylester die Thioäther-aldehyde zu erhalten schlugen aus den unter I/3), Seite 13 genannten Gründen fehl, ebenso gelang es nicht die den β-Chlor-vinylnitrilen entsprechenden 3-Chlor-2-cyanoverbindungen XX und XXI mit Na-Thioglykolsäuremethylester zu den entsprechenden 3-Amino-thiophencarbonsäure-2-methylester-Homologen umzusetzen. Die Gründe hierfür wurden bereits unter I/12), Seite 29 besprochen.
Auf einm anderen Wege gelang es aber dennoch die gesuchten 3-Amino-2-carbomethoxyverbindungen dreifach kondensierter, hetero-aromatischer Ringsysteme zu erhalten.
Der erste Schritt hierzu war die Ueberführung des 3-(Carboxy-

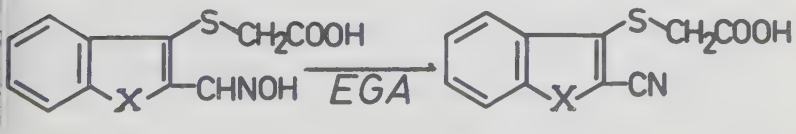
methyl-mercapto)-benzofuran-2-aldehyds (XXXII) und des 3-(Carboxy-methyl-mercapto)-thionaphthen-2-aldehyds (XXXIII) in die entsprechenden Aldoxime LXI und LXII.



X = O	:	XXXII	:	LXI
X = S	:	XXXIII	:	LXII

Das 3-(Carboxy-methyl-mercapto)-benzofuran-2-aldehydoxim (LXI) erhielten wir, mehrmals aus Toluol umkristallisiert, in Form farbloser Nadeln vom Schmelzpunkt 165-167°C. Die Ausbeute betrug 97%.
Analog wurde das 3-(Carboxy-methyl-mercapto)-thionaphthen-2-aldehydoxim (LXII) erhalten. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Toluol zeigten seine schwach gelben Blättchen einen Schmelzpunkt von 184°C. Ausbeute 95%.

2) Ueberführung der Aldoxime LXI und LXII in die entsprechenden Nitrile. 3-(Carboxy-methyl-mercapto)-2-cyano-benzofuran (LXIII) und 3-(Carboxy-methyl-mercapto)-2-cyano-thionaphthen (LXIV).

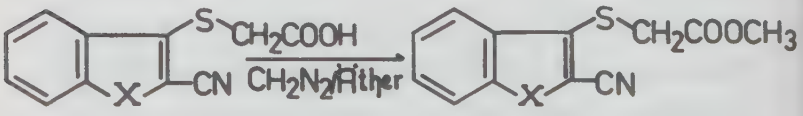


X = O	:	LXI	:	LXIII
X = S	:	LXII	:	LXIV

Analog der bereits unter I/13) beschriebenen Methode wurden die Aldoxime LXI und LXII durch Kochen mit Essigsäureanhydrid zu den Nitrilen LXIII und LXIV entwässert.
Das 3-(Carboxy-methyl-mercapto)-2-cyano-benzofuran (LXIII) konnte nicht völlig rein erhalten werden, es wurde daher sofort weiterverarbeitet. Rohausbeute 84%. Das mit einer Rohausbeute von 81% angefallene 3-(Carboxy-methyl-mercapto)-2-cyano-thionaphthen (LXIV) wurde ebenfalls sofort weiterverarbeitet.

3) Veresterung der freien Carboxylgruppe mittels Diazomethan. 3-(Carbomethoxy-methyl-mercapto)-2-cyano-benzofuran (LXV) und 3-(Carbomethoxy-methyl-mercapto)-2-cyano-thionaphthen (LXVI).

Die Veresterung der freien Carboxylgruppen der Verbindungen LXIII und LXIV wurde in bekannter Weise mit Diazomethan in ätherischer Lösung durchgeführt. Wir verwendeten dabei die dreifache molare Menge des benötigten Diazomethans.



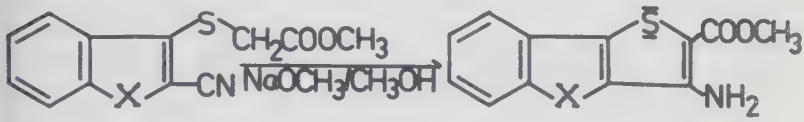
X = O	:	LXIII	:	LXV
X = S	:	LXIV	:	LXVI

Eine völlige Reinigung des mit einer Rohausbeute von 94% angefallenen 3-(Carbomethoxy-methyl-mercapto)-2-cyano-benzofurans(LXV) war nicht möglich, es wurde daher sofort weiterverarbeitet. Das 3-(Carbomethoxy-methyl-mercapto)-2-cyano-thionaphthen (LXVI) hingegen konnte nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methylcyclohexan, unter Zugabe von Silikagei, rein dargestellt werden. Farblose Blättchen vom Schmelz-

punkt 103°C. Ausbeute 86%.

4) Dieckmann'scher Ringschluß. 3-Amino-2-carbomethoxy-thieno(3,2-b)benzofuran (LXVII) und 3-Amino-2-carbomethoxy-thieno(3,2-b)thionaphthen (LXVIII).

Beim Dieckmann-Ringschluß



X = O	:	LXV	:	LXVII
X = S	:	LXVI	:	LXVIII

wurde unter den gleichen Bedingungen, die bereits unter II/4) besprochen wurden, gearbeitet. Die erhaltenen 3-Amino-Verbindungen gaben eine rote Fichtenspanreaktion. Die aufgenommenen IR-Spektren zeigten die für freie primäre Amine charakteristischen Absorbtionsbanden 3520 cm^{-1} und 3420 cm^{-1} bei LXVII, bzw. 3560 cm^{-1} und 3450 cm^{-1} bei LXVIII.
Das 3-Amino-2-carbomethoxy-thieno(3,2-b)benzofuran (LXVII) wurde nach mehrmaliger Sublimation im Hochvakuum in Form farbloser Stäbchen vom Schmelzpunkt 105-110°C erhalten. Ausbeute 79%.
Das 3-Amino-2-carbomethoxy-thieno(3,2-b)thionaphthen (LXVIII) wurde ebenfalls durch Sublimation im Hochvakuum gereinigt. Wir erhielten farblose Stäbchen, die zwischen 165 und 170°C schmolzen. Die Ausbeute betrug 73%.

Tabelle 14: Uebersicht über die in Kap. III dargestellten Verbindungen.

Reaktionsprodukte	Ausb.	Smp. °C	Aussehen
3-(Carboxy-methyl-mercapto)-benzofuran-2-aldehydoxim (LXI).	97%	165/67°	farblose Nadeln
3-(Carboxy-methyl-mercapto)-thionaphthen-2-aldehydoxim (LXII).	95%	184°	schwach gelbe Blättchen
3-(Carboxy-methyl-mercapto)-2-cyano-benzofuran (LXIII).	84%+		nicht rein dargestellt
3-(Carboxy-methyl-mercapto)-2-cyano-thionaphthen (LXIV)	81%+		nicht rein dargestellt
3-(Carbomethoxy-methyl-mercapto)-2-cyano-benzofuran (LXV).	94%+		nicht rein dargestellt
3-(Carbomethoxy-methyl-mercapto)-2-cyano-thionaphthen (LXVI).	86%	103°	schwach gelbe Blättchen
3-Amino-2-carbomethoxy-thieno(3,2-b)benzofuran (LXVII).	79%	105/10°	farblose Stäbchen
3-Amino-2-carbomethoxy-thieno(3,2-b)thionaphthen (LXVIII).	73%	165/70°	farblose Stäbchen

+Rohausbeuten

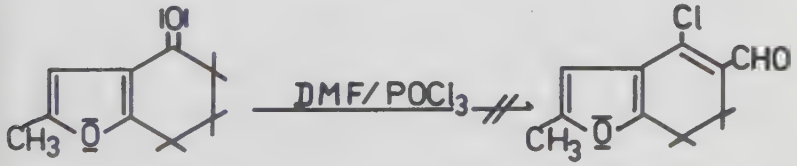
IV. Versuche weiterer Chloraldehydsynthesen. Umsetzungen mit 2-Chlor-dihydroresorcin (LXIX).

Versuche die unter I/1) beschriebene Chloraldehydsynthese auf Thionaphthenon-3-dioxyd-1, β-Naphthol, N-Methylpyrolidon

und Resorcin zu übertragen waren erfolglos. Das Mißlingen der Synthese im Falle des Thionaphthenon-3-dioxyd-1 ist wahrscheinlich dadurch zu erklären, daß die Einführung einer Doppelbindung in 2,3-Stellung nicht zu einer Aromatisierung, d.h. Stabilisierung des Heteroringes führen kann. β-Naphthol lieferte Gemische von Ausgangsmaterial und Chlorierungsprodukten, die von uns nicht weiter aufgearbeitet wurden. Die Umsetzung von N-Methylpyrolidon ergab nur harzartige, z. T. ölige Reaktionsprodukte. Resorcin wurde unverändert wieder zurückgewonnen[32].

Parallel zu diesen Versuchen wurden in unserem Laboratorium Chloraldehydsynthesen mit α-Indanon, α-Tetralon, β-Tetralon und 4-Keto-4,5,6,7-tetrahydro-thionaphthen durchgeführt. H. Fießelmann und M. Siply[33] gelang es aus α-Tetralon das entsprechende 1-Chlor-2-formyl-3,4-dihydronaphthalin, aus β-Tetralon das 2-Chlor-1-formyl-3,4-dihydronaphthalin und aus 4-Keto-4,5,6,7-tetrahydro-thionaphthen das 4-Chlor-5-formyl-6,7-dihydro-thionaphthen zu erhalten. Die Umsetzung von α-Indanon mit Dimethylformamid und Phosphoroxychlorid gelang dagegen nicht; es kam zur Bildung des 2-(N-Dimethylamino-methylen)-1-hydrindons.

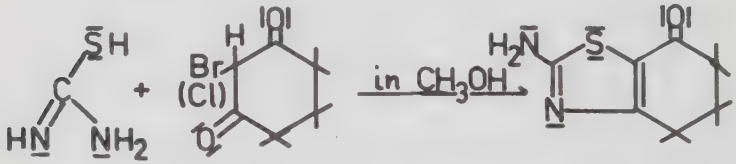
Das von C. H. Stetter und R. Lauterbach[34] und D. A. H. Taylor[35] dargestellte 4-Oxo-2-methyl-(4,5,6,7-terahydro-benzofuran wurde von uns ebenfalls, jedoch erfolglos, der Chloraldehydsynthese unterworfen. Wir erhielten dunkle, harzartige Reaktionsprodukte, deren Aufarbeitung zu keinem Ergebnis führte.



1) Umsetzungen mit 2-Chlor-dihydroresorcin (LXIX).

Im Rahmen dieser Arbeit versuchten wir weitere zwei- bzw.

dreifach kondensierte, eine Ketogruppe enthaltende, heterocyclische Ringsysteme darzustellen. Als Reaktionspartner für eine nach der Art der Hantzsch schen Thiazolsynthese durchgeführten Umsetzung von Thioharnstoff setzten wir 2-Brom-dihydroresorcin ein und erhielten in 50%-iger Ausbeute 7-Oxo-2-amino-4,5,6,7-tetrahydro-benzthiazol (LXX).



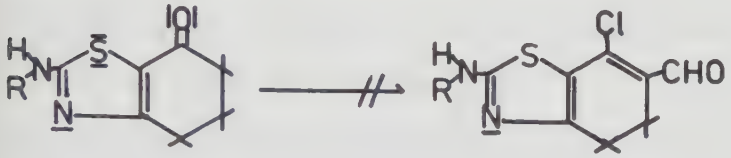
LXX

In gleicher Weise erhielten I. Gajle, E. Gudriniece und G. Vanag[37] aus 2-Brom-5,5-dimethyl-cyclohexandion-(1,3) und Thioharnstoff in 84%-iger Ausbeute das 7-Oxo-4,4-dimethyl-2-amino-5,6,7-trihydro-benzthiazol.

F. Horn[36] stellte in seiner Dissertation "Ueber Diaryl-thieno-(3,2-b)-thiophene und Aroyl-aryl-thiophene" bei der Umsetzung von 1,2-Diaroyl-1,2-dibromäthylenen mit Thioglykolsäuremethylester und den entsprechenden Dichlorverbindungen bei Anwesenheit von Natriummethylat fest, daß die, wegen ihres größeren Ionenradius leichter gebundenen Bromatome, oxydierend auf die Mercaptogruppe des Thioglykolsäuremethylesters unter Bildung des Disulfids des letzteren einwirken können. Bei Verwendung der entsprechenden Dichlorverbindungen unterblieb diese Oxydation vollkommen. Wir setzten daher das, bei Beginn unserer Arbeit in der Literatur noch nicht beschriebene 2-Chlor-dihydroresorcin (LXIX), das wir durch Chlorierung von Dihydroresorcin mit Sulfurylchlorid in Chloroform erhielten+), mit Thioharnstoff um und konnten die Verbindung LXX in 82%-iger

+) 2-Chlor-dihydroresorcin wurde auf demselben Weg 1963 von M. Mühlstädt und E. Bordes (J. pr. [4] 20 (1963), S. 285-290 und C. A. 59, 10019 h (1963) erhalten.

Ausbeute isolieren.
Versuche das 7-Oxo-2-amino-4,5,6,7-tetrahydro-benzthiazol (LXX) und das N-Acetylderivat LXXI mit $DMF/POCl_3$ nach:



R =-H : LXX
R =-$COCH_3$: LXXI

umzusetzen schlugen fehl und führten zu dunklen harzartigen Massen, die sich nicht weiter verarbeiten ließen.
Weitere Versuche 2-Chlor-dihydroresorcin mit Phenylthioharnstoff und α-Naphthylthioharnstoff in abs. Methanol bzw. in Pyridin umzusetzen um zu Thiazolhomologen zu gelangen führten zu keinem Ergebnis.

a) 2-Chlor-dihydroresorcin (LXIX).

1 Mol Dihydroresorcin wurden mit 1,2 Mol Sulfurylchlorid in Chloroform bei 40°C umgesetzt. Wir erhielten das 2-Chlor-dihydroresorcin in 82%-iger Ausbeute. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus kochendem Wasser zeigten die farblosen Kristalle einen Schmelzpunkt von 205°C.

b) 7-Oxo-2-amino-4,5,6,7-tetrahydro-benzthiazol (LXX).

Wir erhielten die Verbindung LXX nach 6-stündigem Rückflussen von äquimolekularen Mengen 2-Chlor-dihydroresorcin und Thioharnstoff in abs. Methanol mit 82%-iger Ausbeute. Die gelben Kristalle zeigten nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methanol keinen exakten Schmelzpunkt, sondern zersetzten sich ab 255°C. $FeCl_3$-Reaktion: braun.

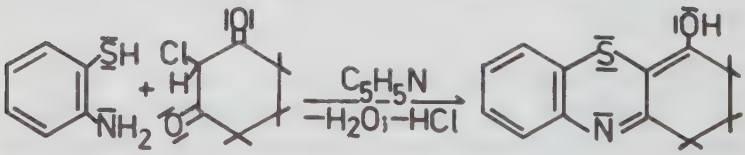
c) 7-Oxo-2-acetamino-4,5,6,7-tetrahydro-benzthiazol (LXXI).

Die Acetylierung der Aminogruppe wurde nach Schotten-Baumann in Pyridin mit Acetylchlorid durchgeführt. Mit 74%-iger Ausbeute konnte das N-Acetylderivat LXXI in Form hellgelber

Nadeln isoliert werden. Aus Methanol umkristallisiert schmiltzt die Verbindung LXXI zwischen 264° und 267°C unter Zersetzung. $FeCl_3$-Reaktion: rotbraun.

2) Umsetzung von o-Aminothiophenol mit 2-Chlor-dihydroresorcin. 4-Oxo-1,2,3,4-tetrahydro-phenthiazin (LXXII).

Das 4-Oxo-1,2,3,4-tetrahydro-phenthiazin wurde von uns auf zwei Wegen dargestellt. Die Umsetzung von o-Aminothiophenol und 2-Chlor-dihydroresorcin in abs. Methanol und Natriummethylat führte zu einem harzigen Reaktionsprodukt aus dem die Verbindung LXXII mit nur 20-30%-iger Ausbeute isoliert werden konnte. Eine wesentliche Verbesserung der Ausbeuten brachte die Umsetzung des 2-Chlor-dihydroresorcins mit o-Aminothiophenol in Pyridin. Die Reaktion verlief unter Salzsäureabspaltung und Wasserabspaltung nach folgendem Schema:

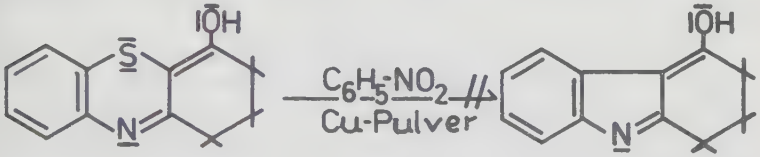


LXXII

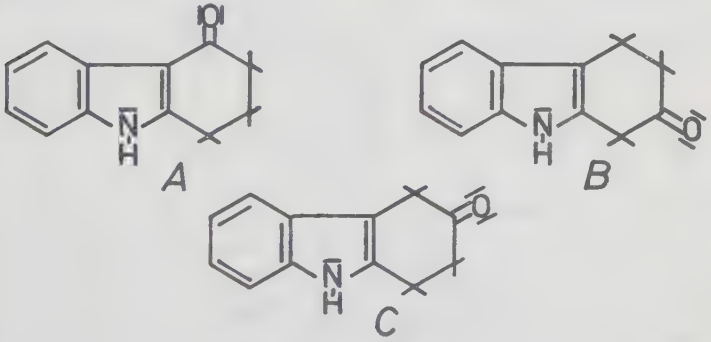
Das dargestellte 4-Oxo-1,2,3,4-tetrahydro-phenthiazin zeigte keinerlei Reaktionen, die auf eine Ketonstruktur schließen ließen. Versuche ein Oxim mit Hydroxylamin-hydrochlorid in Pyridin zu erhalten, sowie Umsetzung mit Hydrazinhydrat in Aethylenglykol, als auch Methylierungsversuche unter Schotten-Baumann-Bedingungen führten zu keinem Erfolg. Wir konnten jedesmal die unveränderte Ausgangssubstanz LXXII zurückgewinnen. Auch ein Methylierungsversuch mit Alkoholat und Methyljodid scheiterte; ebenso Reduktionsversuche mit nascierendem Wasserstoff in mineralsaurer Lösung oder mit Natriumborhydrid. Ein 2,4-Dinitrophenylhydrazon konnte ebenfalls nicht dargestellt werden.

M. F. Satori[38] beschreibt ein Verfahren zur Entschwefelung

durch Kochen mit Kupferpulver in Nitrobenzol. Wir versuchten auf diese Weise zum 4-Oxo-1,2,3,4-tetrahydro-carbazol zu gelangen, dessen Reaktionen von einer Reihe von Autoren (H. J. Teuber und D. Cornelius[39], G. R. Clemo und D. G. I. Felton[40] und F. G. Mann und T. J. Willcox[41]) näher untersucht wurden.



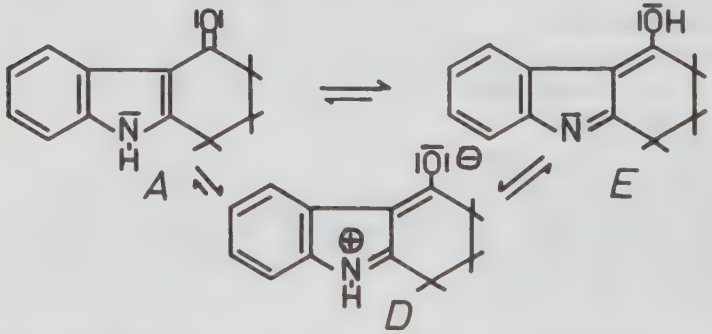
Diese Entschwefelungsversuche lieferten jedoch keine brauchbaren Ergebnisse. Trotzdem gewannen in diesem Zusammenhang die Arbeiten von H. J. Teuber und D. Cornelius an Bedeutung. Diese Autoren bestätigen dem 4-Oxo-1,2,3,4-tetrahydro-carbazol A eine gewisse Sonderstellung gegenüber den 2- und 3-Oxoverbindungen B und C.



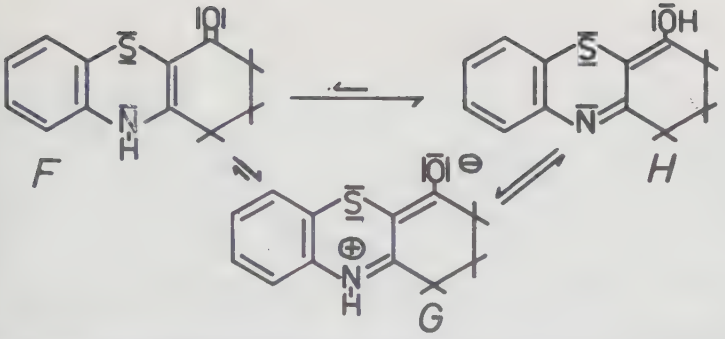
Zwar gelingt beim 4-Oxo-1,2,3,4-tetrahydro-carbazol eine Oximierung mit Hydroxylaminhydrochlorid in Pyridin, jedoch im Vergleich zu den Verbindungen B und C, die bereits bei Raumtemperatur spontan ein Oxim bilden, erst nach mehrstündigem Kochen. Wolff-Kishner-Reduktionen, die von den Autoren durchgeführt wurden, führen bei B und C glatt zum Hexahydro-carbazol, im Falle der Verbindung A jedoch zum entsprechenden Azin. Von Natriumborhydrid wird A ebenfalls nicht angegriffen.

G. R. Clemo und D. G. I. Felton[40] fanden, daß die Einwirkung von nascierenden Wasserstoff auf A nicht zu dem entsprechenden Alkohol führte, der bei B und C gefaßt werden konnte, sondern bis zur Stufe des Hexahydrocarbazols führt. Bei Methylierungsversuchen nach Schotten-Baumann konnte jedoch das N-Methylierungsprodukt, wenn auch in sehr geringer Ausbeute, isoliert werden.

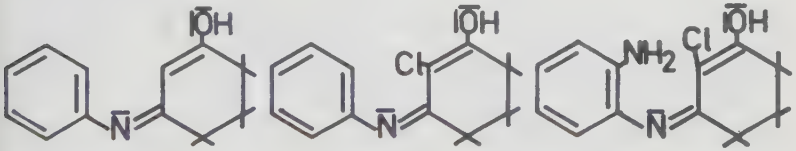
Die Löslichkeit der Verbindung A in heißen Mineralsäuren und Laugen und seine Unlöslichkeit in Wasser, amphotäre Eigenschaften, die, wenn auch in weit geringerem Maße dem von uns dargestellten 4-Oxo-1,2,3,4-tetrahydro-phenthiazin (LXXII) zukommen, bewogen F. G. Mann und T. J. Willcox[41] für die Verbindung A eine zwitterionische Struktur zu postulieren D:



Uebertragen auf das 4-Oxo-1,2,3,4-tetrahydro-phenthiazin (LXXII) würde dies eine Erklärung für das Ausbleiben jeglicher Ketonreaktionen, sowie für das Vorhandensein einer $FeCl_3$-Reaktion (Grenzzustand H) geben. Die Mesomeriemöglichkeiten der Verbindung LXXII sind gegenüber denen des 4-Oxo-1,2,3,4-tetrahydro-carbazols A durch die zusätzlich vorhandene Schwefelbrücke mit ihren freien Elektronenpaaren größer. Dies trägt wahrscheinlich dazu bei, daß sich der mögliche Grenzzustand F nicht einstellt. Die wahre Struktur des 4-Oxo-1,2,3,-4-tetrahydro-phenthiazins dürfte zwischen den Grenzzuständen G und H liegen.

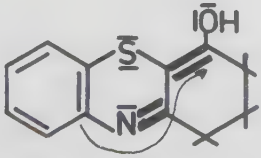


Um weitere Aussagen machen zu können wurden neben einem UV- und einem IR-Spektrum der Verbindung LXXII noch drei IR-Spektren "offener" Verbindungen LXXIII, LXXIV und LXXV, d. h. Verbindungen ohne Schwefelbrücke, aufgenommen und einander gegenübergestellt.

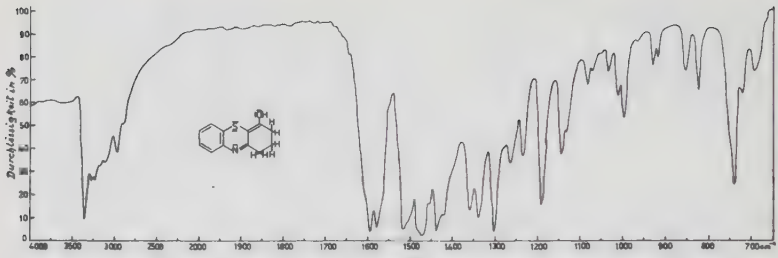


LXXIII LXXIV LXXV

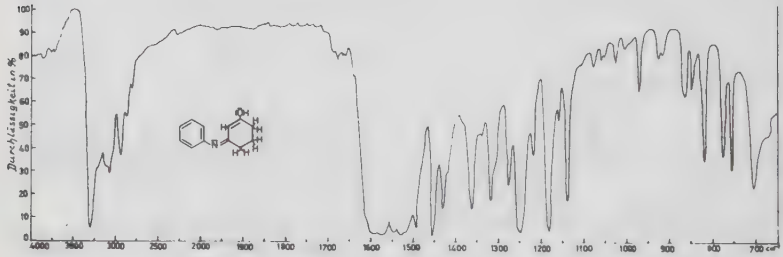
Vor allem sollte untersucht werden, ob die Anordnung der Doppelbindungen konjugiert, entsprechend dem folgendem Schema stattfindet.



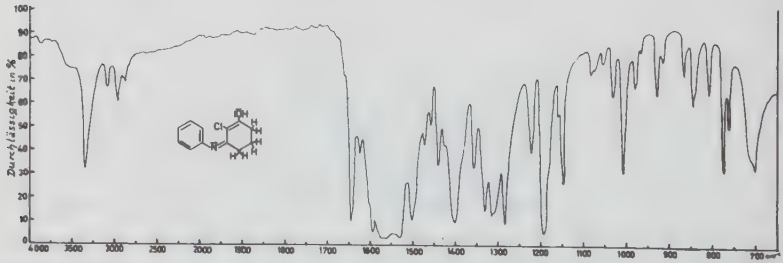
3) IR-Spektren der Verbindungen LXXII, LXXIII, LXXIV und LXXV. UV-Spektrum der Verbindung LXXII.



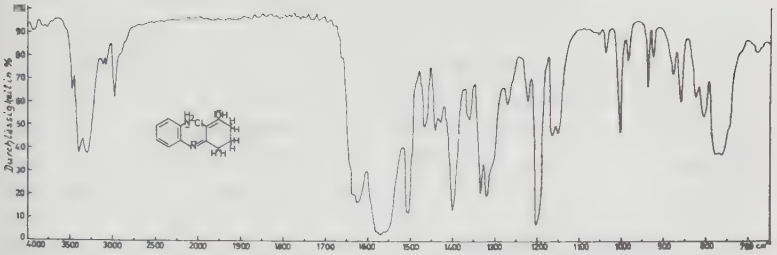
IR-Spektrum des 4-Oxo-1,2,3,4-tetrahydro-phenthiazins (LXXII).



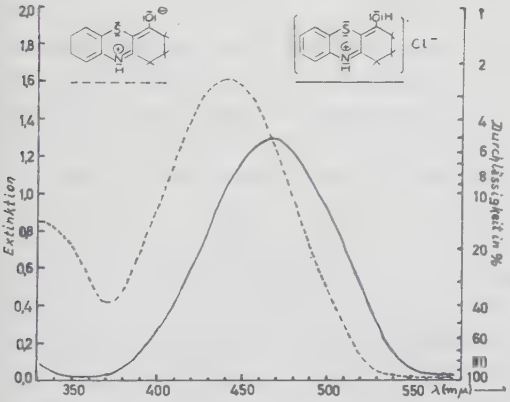
IR-Spektrum des 1-(Phenylimino)-cyclohexen-(2)-ol(3) (LXXIII).



IR-Spektrum des 1-(Phenylimino)-2-chlor-cyclohexen-(2)-ol-(3) (LXXIV).



IR-Spektrum des 1-(2'-Amino-phenylimino)-2-chlor-cyclohexen-(2)-ol-(3) (LXXV).



λ_{max} = 439 mμ gemessen in Methanol (------)

λ_{max} = 473 mμ gemessen in Methanol/HCl (———)

UV-Spektrum des 4-Oxo-1,2,3,4-tetrahydro-phenthiazins (LXXII).

Tabelle 15: Die wichtigsten Banden der 4 IR-Spektren.

Bande (Wellenzahl)$^+$	Zuordnung
3350 a) 3300 b) 3350 c)	OH -Valenzschwingung (+ H_2-Brücken) OH -Valenzschwingungen
3495, 3400, 3000 d)	OH- und N-H -Valenzschwingungen

Fortsetzung Tabelle 15:

1580 b) 1642 c) 1625 d)	C=C -Valenzschwingungen im Cyclohexenring
1595 a) Bereich 1500-1600 b),c),d)	C=N -Valenzschwingung C=N - und C=C -Valenzschw. konj.

+
a) sind die Wellenzahlen der Banden des 4-Oxo-1,2,3,4-tetrahydro-phenthiazins (LXXII),
b) die des 1-(Phenylimino)-cyclohexen-(2)-ol(3)(LXXIII),
c) die des 1-(Phenylimino)-2-chlor-cyclohexen-(2)-ol(3) (LXXIV),
d) die des 1-(2'-Amino-phenylimino)-2-chlor-cyclohexen-(2)-ol(3) (LXXV).

F. G. Mann und T. J. Willcox[41] stellten bei der Diskussion des von ihnen aufgenommenen IR-Spektrums des 4-Oxo-1,2,3,4-tetrahydro-carbazols fest, daß es undefinierte Züge aufweist. Das Spektrum dieses Carbazols hatte bei 1610 cm^{-1} eine breite Bande, außerdem eine ziemlich breite Bande bei 3060 cm^{-1}. Sie gaben dafür zwei mögliche Interpretationen:

1. Obwohl die Bande bei 1610 cm^{-1} eine für die C=O -Gruppe außergewöhnlich niederen Wert besitzt und diejenige bei 3060 cm^{-1} für eine N-H -Gruppe ungewöhnlich breit ist, sind diese Eigenschaften mit der Existenz des 4-Oxo-1,2,3,4-tetrahydro-carbazols als ein Resonanzhybrid zwischen A und D (Seite 76) vereinbar, besonders wenn noch einige zusätzliche Wasserstoffbrückenbindungen vorhanden sind.

2. Die Banden bei 1610 cm^{-1} und 3060 cm^{-1} können einer C=N -Doppelbindung und einer OH -Gruppe angehören, bzw. auf eine Struktur E (Seite 77) hinweisen.

Die entsprechenden Banden des von uns dargestellten 4-Oxo-1,2,3,4-tetrahydro-phenthiazins (LXXII) finden sich bei 3350 cm^{-1} und 1595 cm^{-1}. Die tiefe Lage der letztgenannten Bande gegenüber der im 4-Oxo-1,2,3,4-tetrahydro-carbazol ist mit der in Fünfringen höheren Schwingungsenergie zu begrün-

den. Aufgrund der aufgenommenen Vergleichsspektren der Verbindungen LXXIII, LXXIV und LXXV, die "offen" sind, also der Schwefelbrücke entbehren, neigen wir dazu die oben unter 2. gegebene Interpretation auf das Spektrum des 4-Oxo-1,2,3,4-tetrahydro-phenthiazins zu übertragen. Die Breite der bei 3350 cm^{-1} auftretenden Bande können außer der OH-Gruppe noch intramolekulare Wasserstoffbrücken (OH⟶ Schwefel) bewirken. Die Banden bei 1595 cm^{-1} und 1580 cm^{-1} können der C=N -, bzw. der C=C -Valenzschwingung zugeordnet werden. Die Anahme, daß sich in der Struktur der Verbindung LXXII ein konjugiertes Doppelbindungssystem (siehe Seite 78, unten) befindet, wird durch die IR-Spektren der "offenen" Verbindungen LXXIII, LXXIV und LXXV weitgehend bestätigt. Die OH-Banden, 3300 cm^{-1} bei LXXIII und 3350 cm^{-1} bei LXXIV, liegen nahezu gleich der OH-Bande unseres 4-Oxo-1,2,3,4-tetrahydro-phenthiazin (LXXII). Die Banden 3495 cm^{-1}, 3400 cm^{-1} und 3300 cm^{-1} im Spektrum der Verbindung LXXV können der OH-Gruppe bzw. den N-H -Valenzschwingungen der freien Aminogruppe zugeordnet werden. Im Bereich zwischen 1500 cm^{-1} und 1600 cm^{-1} treten in den drei Spektren breite Banden auf, die wahrscheinlich ein konjugiertes System der C=N -Valenzschwingung und der C=C -Valenzschwingung des Benzolkerns, darstellen. Der Einfluß des Chlor-Substituenten in der 2-Stellung des Cyclohexenringes macht sich bei den Verbindungen LXXIV und LXXV in einer Verschiebung der C=C -Bande dieses Ringes zu höheren Frequenzen hin (1642 cm^{-1} bei LXXIV und 1625 cm^{-1} bei LXXV) bemerkbar. Das Heraustreten dieser, dem Cyclohexenring angehörenden Bande aus der breiten Bande zwischen 1500 cm^{-1} und 1600 cm^{-1}, die durch Ueberlagerung der C=N - und der (arom.) C=C -Valenzschwingungen gebildet wird, kann als Hinweis auf deren Existenz angesehen werden. Die Breite der C=C -Bande im Spektrum der Substanz LXXV wird wahrscheinlich durch eine Ueberlappung mit der Bande der N-H -Deformationsschwingung der freien Aminogruppe bewirkt.
Beim Ansäuern einer methanolischen Lösung von LXXII trat ein Farbumschlag von gelb nach rot ein. Dieser halochrome Effekt konnte durch das UV-Spektrum der Substanz LXXII (Seite 80) bestätigt werden.

Zusammenfassung.

Gegen die Struktur F (siehe Seite 77) spricht das Ausbleiben sämtlicher Ketonreaktionen und die Unmöglichkeit einer N-Methylierung. Gegen die Struktur G spricht das Nichtvorhandensein einer $\equiv N\text{-}H^{+}$-Gruppierung zugehörigen IR-Bande im Bereich um 2300 cm^{-1}, Dafür spricht die Eigenfarbe (gelborange) des 4-Oxo-1,2,3,4-tetrahydro-phenthiazins, die Unmöglichkeit einer O-Methylierung und der, wenn auch schwach ausgeprägte, amphotäre Charakter dieser Verbindung. Für die Struktur H spricht die $FeCl_3$-Reaktion und die in der Diskussion der Spektren aufgeführten Gründe. Die wahre Struktur dürfte deshalb, wie schon vorher erwähnt (Seite 77), zwischen den Grenzzuständen G und H liegen.
In dieser Struktur liegt zugleich die Erklärung für das Nichtgelingen einer versuchten Chloraldehydsynthese, da die Einführung einer Doppelbindung zwischen der 3- und 4- Stellung unmöglich ist.

a) 4-Oxo-1,2,3,4-tetrahydro-phenthiazin (LXXII).

0,1 Mol 2-Chlor-dihydroresorcin wurde in 0,2 Mol Pyridin gelöst und bei Raumtemperatur anschließend 0,1 Mol o-Aminothiophenol zugetropft. Nach 2-stündigem Erwärmen auf 40°C wurde das Reaktionsgemisch in Wasser gegossen, mit 2n H_2SO_4 neutralisiert und der flockige, tief gelb gefärbte Niederschlag abgesaugt und getrocknet. Die Verbindung LXXII konnte mit 79%-iger Ausbeute erhalten werden. Nach mehrmaligem Umkristallisieren au Methanol zeigten die orange-gelben Blättchen keinen exakten Schmelzpunkt; zwischen 220°C und 230°C trat Zersetzung ein.

b) 1-(Phenylimino)-cyclohexen-(2)-ol-(3) (LXXIII).

Aequimolare Mengen Anilin und Dihydroresorcin wurden zusamman solange schwach erhitzt, bis das Reaktionsgemisch eine tief gelbe Farbe zeigte. Beim Abkühlen kristallisiert die Verbindung LXXIII. Die Ausbeute war nahezu quantitativ. Mehrmals

aus Wasser umkristallisiert zeigten die farblosen Stäbchen einen Schmelzpunkt von 181°C.

c) 1-(Phenylimino)-2-chlor-cyclohexen-(2)-ol-(3) (LXXIV).

Aequimolare Mengen Anilin und 2-Chlor-dihydroresorcin (LXXX) wurden zusammen in Eisessig gelöst und 10 Minuten auf 80°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde in Wasser gegossen, die gelben Flocken abgetrennt und getrocknet. Wir erhielten nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Wasser farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 116°C. Die Ausbeute betrug 88%.

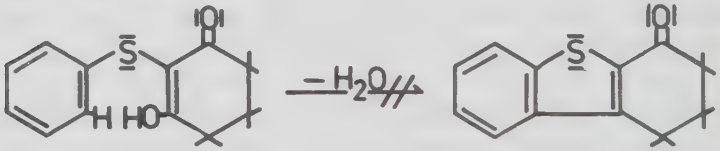
d) 1-(2 -Amino-phenylimino)-2-chlor-cyclohexen-(2)-ol-(3) (LXXV). Ketimin aus o-Phenylendiamin und 2-Chlor-dihydroresorcin.

Aequimolare Mengen o-Phenylendiamin und 2-Chlordihydroresorcin (LXIX) wurden zusammen in wenig Pyridin gelöst und 2 Stunden bei 40°C gerührt. Die Aufarbeitung erfolgte wie unter a). Mehrmals aus Wasser umkristallisiert, zeigten die farblosen Prismen einen Schmelzpunkt von 171°C. Die Ausbeute betrug 82%.

4) Umsetzungen von 2-Chlor-dihydroresorcin (LXIX) mit Thiophenolen. Ringschlußversuche.

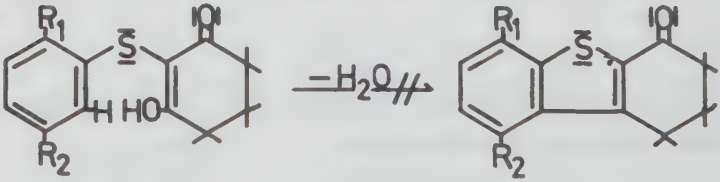
R. B. Mitra und B. D. Tilak[42] versuchten im Zuge einer Arbeit, deren Ziel die Darstellung eines Thiophenanalogen des 3-Desoxyequilenins war, das 2-Phenyl-mercapto-dihydroresorcin aus 2-Brom-dihydroresorcin und Thiophenol zu synthetisieren. Die Autoren berichten weiter, daß sie nur Diphenyldisulfid isolieren konnten. Die Gründe hierfür wurden auf Seite 73 näher erläutert. Ueber die Umsetzung von Benzolsulfenylchlorid mit dem Natriumsalz des Dihydroresorcins gelang es den Autoren schließlich, das 2-Phenyl-mercapto-cyclohexandion (1,3) in 44%-iger Ausbeute zu erhalten. Ein von uns durchge-

führter Versuch bei dem wir an Stelle des 2-Brom-dihydroresorcins das 2-Chlor-dihydroresorcin in Pyridin mit Thiophenol umsetzten, führte in glatter Reaktion mit 86%-iger Ausbeute zu 2-Phenyl-mercapto-cyclohexandion-(1,3) (LXXVI). Versuche der obengenannten Autoren des 2-Phenyl-mercapto-cyclohexandion (1,3) (LXXVI) mit Polyphosphorsäure, P_2O_5 in Benzol, $ZnCl_2$ in Essigsäure-Acetanhydrid oder mit Natriumacetat zu 4-Oxo-1,2,3,4-tetrahydro-dibenzothiophen ringzuschließen mißlangen.



LXXVI

Das Gleiche konnten wir bei Ringschlußversuchen unter den obengenannten Bedingungen an den von uns ebenfalls dargestellten 2-(2 -Carbomethoxy-phenyl-mercapto)-cyclohexandion-(1,3) (LXXVII) und 2-(3'-Methoxy-phenyl-mercapto)-cyclohexandion (1,3) (LXXVIII) beobachten.



R_1 = -H, R_2 = -H : LXXVI
R_1 = $-COOCH_3$, R_2 = -H : LXXVII
R_1 = -H, R_2 = $-OCH_3$: LXXVIII

a) 2-Phenyl-mercapto-cyclohexandion (1,3) (LXXVI).

0,1 Mol Thiophenol wurden in 0,2 Mol Pyridin gelöst und unter ständigem Rühren 0,1 Mol 2-Chlor-dihydroresorcin (LXIX) in kleinen Anteilen zugegeben. Nach Abklingen der schwach exothermen Reaktion wurde noch 2 Stunden auf dem siedenden

Wasserbad erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgte durch Eingießen in 200 ml Eiswasser, das mit 50 ml verd. Schwefelsäure versetzt war. Die erhaltenen farblosen Flocken zeigten nach mehrmaligem Umkristallisieren aus siedendem Wasser einen Schmelzpunkt von 112°C (Nadeln). In der Literatur[42]: 112°-113°C. Die Ausbeute betrug 86%. $FeCl_3$-Reaktion: braun.

b) 2-(2'-Carbomethoxy-phenyl-mercapto)-cyclohexandion(1,3) (LXXVII).

Die Darstellung erfolgte aus Thiosalicylsäuremethylester und 2-Chlor-dihydroresorcin analog der unter IV/4a) gegebenen Vorschrift. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus siedendem Wasser oder Methylcyclohexan erhielten wir farblose Stäbchen vom Schmelzpunkt 134°C. Die Ausbeute betrug 82%. $FeCl_3$-Reaktion: braun.

c) 2-(3'-Methoxy-phenyl-mercapto)-cyclohexandion(1,3) (LXXVIII).

Die Darstellung erfolgte aus m-Methoxy-thiophenol und 2-Chlor-dihydroresorcin analog der unter IV/4a) gegebenen Vorschrift. Aus Methanol erhielten wir nach mehrmaligem Umkristallisieren farblose Würfel vom Schmelzpunkt 157°C. Die Ausbeute betrug 80%. $FeCl_3$-Reaktion: braun.

Tabelle 16: Uebersicht über die in Kapitel IV beschriebenen neuen Verbindungen.

Reaktionsprodukte	Ausb.	Smp.°C	Aussehen
2-Chlor-dihydroresorcin (LXIX)	82 %	207°	farbl. Blättch. $FeCl_3$-R.: Grün

Fortsetzung Tabelle 16:

Reaktionsprodukte	Ausb.	Smp. °C	Aussehen
7-Oxo-2-amino-4,5,6,7-tetrahydro-benzthiazol (LXX)	82 %	ab 255° Zers.	gelbe Stäbchen $FeCl_3$-Reakt.: Braun
7-Oxo-2-acetamino-4,5,6,7-tetrahydro-benzthiazol (LXXI)	74 %	264°-267° u. Zers.	hellgelbe Nadeln. $FeCl_3$-Reakt.:Rotbraun
4-Oxo-1,2,3,4-tetrahydro-phenthiazin (LXXII)	79 %	ab 220° Zers.	orange-gelbe Blättchen $FeCl_3$ Reakt.: Braun
1-(Phenylimino)-cyclohexen-(2)-ol(3) (LXXIII)	99 %	181°	farbl. Stäbchen $FeCl_3$-Reakt.: Dunkelrot
1-(Phenylimino)-2-chlor-cyclohexen(2)-ol(3) (LXXIV)	88 %	116°	farbl. Stäbchen $FeCl_3$-Reakt.: Rotbraun
1-(2'-Amino-phenylimino)-2-chlor-cyclohexen(2)-ol(3) (LXXV)	82 %	171°	farbl. Prismen $FeCl_3$-Reakt.: Rotbraun
2-Phenyl-mercapto-cyclohexandion(1,3) (LXXVI)	86 %	112°	farbl. Nadeln $FeCl_3$-Reakt.: Braun
2-(2'-Carbomethoxy-phenyl-mercapto)-cyclohexandion-(1,3) (LXXVII)	82 %	134°	farbl. Stäbchen $FeCl_3$-Reakt.: Braun
2-(3'-Methoxy-phenyl-mercapto)-cyclohexandion(1,3) (LXXVIII)	80 %	157°	farbl. Würfel $FeCl_3$-Reakt.: Braun

Experimenteller Teil.[+)]

Darstellung der Ausgangsstoffe.

1) Cumaran-3-on.

a) Phenylchloracetat.

Zu 200g trockenem Phenol werden in einem 1-Ltr.-Kolben langsam 250 g frischdestilliertes Chloracetylchlorid zugegeben. Es tritt sofort eine stark exotherme Reaktion ein, die nach einiger Zeit abklingt. Danach wird das Gemisch noch 5 Stunden auf dem Oelbad bei 135°C gehalten. Das Reaktionsprodukt wird anschließend im Wasserstrahlvakuum über eine kleine Kolonne fraktioniert.

$Kp._{65}$: 155°C. Ausbeute: 300 g.

b) o-Hydroxyphenacylchlorid.

In einem 2-Ltr.-Kolben werden je 100 g Phenylchloracetat mit 200 g pulverisiertem, wasserfreien Aluminiumchlorid innig vermischt und auf dem Oelbad 7 Stunden auf 120°C erhitzt. Es bildet sich eine zähe, dunkelbraune Schmelze, die nach dem Erkalten durch vorsichtige Zugabe kleiner Eisstückchen zersetzt wird. Die Trennung des entstandenen o-Hydroxyphenacylchlorids vom gleichfalls entstandenem p-Hydroxyphenacylchlorid erfolgt durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf. Die als Oel übergehende ortho-Verbindung erstarrt in der Vorlage beim Erkalten. Sie ist rein genug um sofort weiterverarbeitet werden zu können. Aus Ligroin kristallisiert o-Hydroxyphenacylchlorid in weißen Nadeln vom Smp.: 74°C.

Ausbeute: 40 g.

+) Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert und auf dem Bock-Monoscop V bestimmt.

Die zurückbleibende p-Verbindung kann aus Wasser umkristallisiert werden.

c) Cumaran-3-on.

Eine Lösung von 50 g o-Hydroxyphenacylchlorid in 500 ml Methanol wird nach Zusatz von 100 g krist. Natriumacetat 10 Minuten auf dem Wasserbad gekocht. Aus der tiefrot gefärbten Lösung scheidet sich Natriumchlorid ab. Nach dem Erkalten gießt man in 2 l Eiswasser. Das Cumaran-3-on fällt als schmutzig-gelber, flockiger Niederschlag aus. Man läßt über Nacht stehen (bei ca. 5°C) und saugt am folgendem Tage ab. Die in der Literatur beschriebene Aufarbeitung der Mutterlauge durch Abdunsten des Alkohols und darauffolgendes Aussalzen entfällt, wenn man, wie oben beschrieben im Kühlschrank über Nacht stehen läßt. Die Reinigung kann durch Sublimation (55°C/12 mm Hg) oder durch Wasserdampf-Destillation erfolgen. Bei letzterer muß streng darauf geachtet werden, daß auch die letzten Spuren von Natriumacetat aus dem Cumaran-3-on entfernt werden, ansonsten führt selbst eine ganz schwache alkalische Umgebung zur Bildung dunkel-roter, harzartiger Kondensationsprodukte, die die Ausbeute empfindlich schmälern.

Smp.: 101°C. Ausbeute: 35 g.

2) Indoxyl.

a) Kaliumsalz der 3-Hydroxy-indol-2-carbonsäure.

19,5 g (0,1 Mol) Phenylglycin-o-carbonsäure werden zusammen mit 50 g KOH und 20 g Wasser in einer Abdampfschale verschmolzen. Man erhält eine gelb bis rot gefärbte Schmelze des Kaliumsalzes der 3-Hydroxy-indol-2-carbonsäure.

Ausbeute: 21 g.

b) Indoxyl.

In einem mit Stickstoff gespülten Dreihalskolben werden

21 g der unter a) beschriebenen, pulverisierten Schmelze eingebracht. Anschließend wird der Kolben am Wasserstrahlvakuum evakuiert und langsam die berechnete Menge 2n H_2SO_4 (100 ml) zugetropft. Kurz vor dem Neutralpunkt setzt eine stürmische Decarboxylierung ein. Die Reaktion ist beendet wenn die Farbe des Reaktionsgemisches von grün nach gelb umschlägt.
Aufarbeitung: Das Rohindoxyl wird unter einer N_2-Atmosphäre rasch abgesaugt und im Vakuumexsiccator über P_2O_5 getrocknet.

Ausbeute an Rohindoxyl: 2,6 g.

3) 3-Hydroxy-thieno(3,2-b)thiophen.

a) 3-(Carbomethoxy-methyl-mercapto)-4,5-dihydrothiophen-carbonsäure-2-methylester.

16 g (0,1 Mol) 2-Carbomethoxy-thiophanon-3[43] und 10,6 g (0,1 Mol) Thioglykolsäuremethylester werden in 16 g (0,5 Mol) Methanol gelöst und eine Stunde trockenes HCl-Gas unter Kühlung mit Eis-Kochsalz, eingeleitet. Man läßt gut verschlossen über Nacht im Kühlschrank stehen. Anschließend wird vom festen Produkt, das schon während des Einleitens von HCl allmählich ausfällt, abgesaugt, gut mit kaltem Methanol gewaschen und getrocknet. Ausbeute 18 g (75% d. Th.). Aus Methanol erhält man farblose Stäbchen vom Schmelzpunkt 102°C.

b) 3-(Carbomethoxy-methyl-mercapto)-thiophencarbonsäure-2-methylester.

12,4 g (0,05 Mol) 3-(Carbomethoxy-methyl-mercapto)-4,5-dihydrothiophencarbonsäure-2-methylester werden in 100 ml Methylenchlorid gelöst und unter Kühlung mit Eis-Kochsalz und Rühren langsam eine Lösung von 8 g Brom in 30 ml Methylenchlorid zugetropft (Zutropfdauer etwa 90-120 Minuten). Anschließend wird 3-4 Stunden gerührt. Die Lösung entfärbt sich dabei allmählich und es tritt gleichzeitig Bromwasserstoffentwicklung auf. Man läßt ein bis zwei Tage stehen und zieht dann

das Methylenchlorid im Wasserstrahlvakuum ab. Der ölige Rückstand kristallisiert beim Anreiben mit Methanol. Das Rohprodukt wird sofort weiterverarbeitet. Aus Methanol umkristallisiert erhält man farblose Blättchen, die bei 76°C schmelzen.

c) 3-Hydroxy-2-carbomethoxy-thieno(3,2-b)-thiophen.

Der rohe 3-(Carbomethoxy-methyl-mercapto)-thiophencarbonsäure-2-methylester wird in 100 ml abs. Methanol aufgenommen und unter Rühren eine Lösung 3,45 g (0,15 Mol) Natrium in 75 ml abs. Methanol zugetropft. Man läßt über Nacht stehen und erhitzt am nächsten Tag kurz zum Sieden (etwa 10-15 Minuten). Die Lösung wird dann noch warm unter starkem Rühren auf 500 g Eis und 150 ml verd. Salzsäure gegossen. Der Ester wird abgenutscht, mit Eiswasser gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Die Ausbeute beträgt 7,8 g (73% d. Th.). Aus Methanol umkristallisiert erhält man farblose Nädelchen, die bei 84° schmelzen.

d) 3-Hydroxy-thieno(3,2-b)-thiophen.

10,7 g (0,05 Mol) 3-Hydroxy-2-carbomethoxy-thieno(3,2-b)-thiophen werden mit 200 ml verd. Natronlauge solange auf 140-150°C erhitzt bis eine klare Lösung entstanden ist. Nach dem Abkühlen tropft man unter Kühlen in 200 ml verd. HCl(1:1). Die Hydroxysäure fällt voluminös aus, wird abgenutscht, mit Eiswasser gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Rohausbeute 8,1 g (81% d. Th.). Die rohe Hydroxysäure wird nun in einer Sublimationsbirne im Hochvakuum auf dem siedenden Wasserbad erhitzt; dabei decarboxyliert die Säure und die Hydroxyverbindung sublimiert weg. Ausbeute, bezogen auf den Ester, an 3-Hydroxyverbindung 3,7 g (47% d. Th.). Aus Methanol umkristallisiert schmelzen die farblosen Nadeln bei 97°C.

4) 3-Hydroxy-thionaphthen.

Das 3-Hydroxy-thionaphthen wurde durch Ansäuern einer Hy-

droxythionaphthencarbonsäureschmelze mit verd. Schwefelsäure und anschließender Wasserdampfdestillation erhalten. Die Hydroxythionaphthencarbonsäureschmelze wurde uns freundlicherweise von den Farbwerken Hoechst überlassen.

5) 3-Hydroxy-6-methoxy-thionaphthen und 3-Hydroxy-6-chlor-4-methyl-thionaphthen.

Das 3-Hydroxy-6-methoxy-thionaphthen und das 3-Hydroxy-6-chlor-4-methyl-thionaphthen wurde uns freundlicherweise von den Cassella Farbwerken Mainkur zur Verfügung gestellt.

I. 1) Darstellung heteroaromatischer 3-Chlor-2-aldehyde.

a) 3-Chlor-benzofuran-2-aldehyd (I).

In einem 250 ml Dreihalskolben, der mit Rührer, Tropftrichter, Rückflußkühler und Trockenrohr versehen ist, werden 50 g Dimethylformamid auf 5°C abgekühlt. Unter Kühlung und Rühren werden dann in einem Zeitraum von 20-25 Minuten 12 g frisch destilliertes Phosphoroxychlorid zugetropft. Dabei darf die Temperatur im Reaktionsgefäß auf keinen Fall über 10°C ansteigen. Nach Beendigung des Zutropfens wird noch ca. 20 Minuten weitergerührt. 6,7 g (0,05 Mol) Cumaran-3-on, gelöst in 30 g Dimethylformamid, werden anschließend unter kräftigem Rühren zugetropft. Die Temperatur des Reaktionsgemisches steigt dabei auf 30-35°C an. Nach Abklingen dieser schwach exothermen Reaktion wird eine Stunde auf 40°C erwärmt. Dann steigert man die Reaktionstemperatur innerhalb von 2 Stunden langsam auf 80-85°C. Bereits nach eineinhalb Stunden beginnt sich die Lösung zu trüben und nimmt eine gelb-braune Farbe an. Gegen Ende der Reaktion kann es zu einer teilweisen Ausfällung des Reaktionsproduktes kommen.
Aufarbeitung: Man gießt das Reaktionsgemisch langsam unter Rühren in 1,5 l Eiswasser. Der 3-Chlor-benzofuran-2-aldehyd wird als schmutzig-gelber, flockiger Niederschlag erhalten. Nach 2-stündigem Stehen wird er auf einer Nutsche gesammelt und das Produkt entweder der Reinigung durch Wasserdampfde-

stillation oder getrocknet der Sublimation (55°C/15 mm Hg) unterworfen. Umkristallisieren ist aus Aethanol möglich, jedoch sind die Verluste dabei sehr hoch. Das reine Produkt kristallisiert in farblosen Nadeln. Smp.: 74°C.

Ausbeute: 6,7 g (74% d. Th.)

4,991 mg Subst. 10,995 mg CO_2 1,340 mg H_2O
8,525 mg Subst. 6,830 mg AgCl

$C_9H_5O_2Cl$	Ber.	C 60,42	H 2,79	Cl 19,40
(180,59)	Gef.	60,71	3,03	19,80

b) 3-Chlor-indol-2-aldehyd (II).

Analog vorstehender Vorschrift (I/1a)) wird der DMF-$POCl_3$-Komplex aus 50 g Dimethylformamid und 4,6 g (0,03 Mol) Phosphoroxychlorid bereitet. Anschließend werden 2,6 g (~0,02 Mol) Rohindoxyl unter einer Stickstoffatmosphäre zugegeben und unter ständigem Rühren 5 Stunden auf 60°C erwärmt. Aufarbeitung: Das Reaktionsprodukt, das nach dem Eingießen in 1 Ltr. Eiswasser in Form tiefblauer Flocken anfällt, besteht aus einem Gemisch von Indigo und 3-Chlor-indol-2-aldehyd (II). Letzterer wird nach dem Trocknen im Vakuumexsiccator über P_2O_5 im Wasserstrahlvakuum bei 120°C/12 mm Hg aus dem Gemenge heraussublimiert. Der Chloraldehyd wird in Form farbloser, bei 157°C schmelzender Nadeln erhalten.

Ausbeute (bezogen auf eingesetztes Rohindoxyl): 0,9 g (25% d. Th.)

4,596 mg Subst. 10,165 mg CO_2 1,548 mg H_2O
4,307 mg Subst. 0,314 ccm N_2 28°C 736 mm Hg

C_9H_6ONCl	Ber.	C 60,19	H 3,38	N 7,82
(179,60)	Gef.	60,36	3,76	8,00

c) 3-Chlor-2-formyl-thieno(3,2-b)thiophen (III).

Der Aldehyd III wurde bereits von H. Fießelmann und R. Rippel[25] mit 84%-iger Ausbeute dargestellt. Bei analoger Anwendung

der vorstehend unter I/1a) gegebenen Vorschrift gelingt es die Ausbeute auf 90% d.Th. zu steigern.

d) 3-Chlor-thionaphthen-2-aldehyd (IV).

Der DMF-$POCl_3$-Komplex wird aus 150 g Dimethylformamid und 23 g Phosphoroxychlorid wie unter I/1a) beschrieben, bereitet. Wegen der O_2-Empfindlichkeit des 3-Hydroxy-thionaphthens wird die Apparatur mit Stickstoff geflutet und diese Schutzgasatmosphäre bis zum Ende der Reaktion beibehalten. Dann werden 15 g (0,1 Mol) 3-Hydroxy-thionaphthen in Anteilen von 1-2 g innerhalb eines Zeitraumes von 20 Minuten zugegeben. Die Reaktion ist exotherm, die Temperatur im Kolbeninnern steigt dabei auf 50°C an. Nach Abklingen der exothermen Reaktion wird, unter ständigem Rühren, die Temperatur auf 70°C gesteigert und 3 Stunden beibehalten. Danach wird für weitere 2 Stunden Reaktionszeit auf 85°C erhöht. Zeigt das Reaktionsgemisch bis zu diesem Zeitpunkt eine tiefbraune Farbe, so ist die Reaktion beendet, ist die Farbe des Kolbeninhalts noch gelb wird nochmals 30 Minuten auf dem siedendem Wasserbad erhitzt. Aufarbeitung: Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch langsam in 1,5 l Eiswasser gegossen, das zur Abstumpfung der freiwerdenden Mineralsäure mit der 4-fachen berechneten, molaren Menge Natriumacetat (50 g), bezogen auf eingesetztes Phosphoroxychlorid, versetzt ist. Der 3-Chlor-thionaphthen-2-aldehyd (IV) fällt als gelb-grüner, flockiger Niederschlag. Nach zweistündigem Stehen wird abgesaugt, das Reaktionsprodukt viermal mit je 100 ml Wasser gewaschen und anschließend im Vakuumexsiccator über $CaCl_2$ getrocknet. Da sich die unvermeidlichen Thioindigospuren durch Umkristallisieren allein nicht entfernen lassen, wird das Reaktionsprodukt zweimal im Wasserstrahlvakuum sublimiert und anschließend aus Alkohol umkristallisiert. Der 3-Chlor-thionaphthen-2-aldehyd kristallisiert in farblosen Blättchen vom Smp.: 100,5°C. Ausbeute: 18g (91,5% d. Th.)

4,095 mg Subst. 8,239 mg CO_2 1,022 mg H_2O
6,863 mg Subst. 8,201 mg $BaSO_4$
8,298 mg Subst. 5,990 mg AgCl

C_9H_5OSCl	Ber.	C 54,99	H 2,56	S 16,31	Cl 18,04
(196,66)	Gef.	54,91	2,79	16,42	17,84

e) 3-Chlor-6-methoxy-thionaphthen-2-aldehyd (V).

Aus 150 g Dimethylformamid und 23 g (0,15 Mol) Phosphoroxychlorid wird analog der unter I/1a) gegebenen Vorschrift der DMF-$POCl_3$-Komplex bereitet. Anschließend werden ohne Kühlung 18 g (0,1 Mol) 3-Hydroxy-6-methoxy-thionaphthen in Anteilen von 1-2 g innerhalb 20 Minuten zugegeben. Dabei ist durch kräftiges Rühren Sorge zu tragen, daß eine gute Durchmischung des Kolbeninhalts gewährleistet ist. Die Temperatur des Reaktionsgemisches steigt auf 30-35°C an. Nach Abklingen dieser schwach exothermen Reaktion wird, weiterhin unter kräftigem Rühren, die Temperatur langsam auf 50°C erhöht. Diese Temperatur wird 3 Stunden gehalten. Danach erhöht man, für weitere 2 Stunden Reaktionszeit auf 70°C, dann auf 90-95°C. Nach 9 Stunden insgesamt ist die Reaktion beendet. Wegen der Sauerstoffempfindlichkeit des 3-Hydroxy-6-methoxy-thionaphthens ist es ratsam die Reaktion unter einer Stickstoffatmosphäre durchzuführen.
Die Aufarbeitung erfolgt wie unter I/1d). Der als braun-rote Masse anfallende Chloraldehyd V wird auf einer Nutsche gesammelt und anschließend im Vakuumexsiccator über $CaCl_2$ getrocknet. Nach dem Trocknen wird das Reaktionsprodukt der Sublimation bei 130°C/12 mm Hg unterworfen. Das einmal sublimierte Produkt ist noch schwach gelb gefärbt, ist aber für weitere Umsetzungen rein genug. Zur völligen Reinigung kann unter geringen Verlusten zweimal aus Alkohol umkristallisiert werden. Das so erhaltene, in farblosen Nadeln kristallisierende Produkt schmilzt bei 156°C.

Ausbeute: 19 g (84 % d. Th.)

4,344 mg Subst. 8,399 mg CO_2 1,273 mg H_2O
8,990 mg Subst. 9,060 mg $BaSO_4$
9,900 mg Subst. 6,190 mg AgCl

$C_{10}H_7O_2SCl$	Ber.	C 52,98	H 3,10	S 14,15	Cl 15,64
(226,69)	Gef.	52,77	3,28	13,83	15,45

f) 3,6-Dichlor-4-methyl-thionaphthen-2-aldehyd (VI).

Aus 150 g Dimethylformamid und 23 g (0,15 Mol) Phosphoroxychlorid wird, wie unter I/1a) beschrieben, der DMF-$POCl_3$-Komplex bereitet. Anschließend werden 19,8 g (0,1 Mol) 3-Hydroxy-6-chlor-4-methyl-thionaphthen in Anteilen von 1-2 g, unter kräftigem Rühren, innerhalb eines Zeitraumes von 20 Minuten zugegeben. Die Reaktion ist nicht exotherm. Die Temperatur wird nunmehr auf 50°C erhöht und nach weiteren 3 Stunden nochmals auf 70°C. Nach Ablauf von 3 Stunden wird auf 95°C gesteigert. Insgesamt ist eine Reaktionszeit von 9 Stunden erforderlich. Wegen der leichten Oxydierbarkeit des 3-Hydroxy-6-chlor-4-methyl-thionaphthens werden die oben beschriebenen Schritte unter einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt.
Die Aufarbeitung erfolgt analog der unter I/1d) beschriebenen Weise. Das rot-gelb gefärbte Reaktionsprodukt wird nach dem Trocknen im Vakuumexsiccator über $CaCl_2$ bei 140°C/12 mm Hg sublimiert. Der so erhaltene Aldehyd ist für weitere Umsetzungen rein genug. Um ein völlig reines Produkt zu erhalten kann der Aldehyd noch zweimal, nach der Sublimation, aus Alkohol umkristallisiert werden. Der Schmelzpunkt des in farblosen Nadeln kristallisierenden Aldehyds liegt bei 145°C.

Ausbeute: 18,9 g (76,4 % d. Th.)

4,257 mg Subst. 7,716 mg CO_2 1,012 mg H_2O
5,672 mg Subst. 5,330 mg $BaSO_4$

$C_{10}H_6OSCl$	Ber.	C 49,25	H 2,46	S 13,09
(247,14)		49,47	2,66	12,90

3) Umsetzungen mit Thioglykolsäuremethylester.

a) 2-Carbomethoxy-thieno(3,2-b)benzofuran (VII).

8,5 g (0,08 Mol) Thioglykolsäuremethylester werden mit

15 ml abs. Methanol vermischt und zu 90 ml einer frischbereiteten 2n Natriummethylatlösung unter Kühlung und Rühren zugetropft. Das Reaktionsgemisch darf sich dabei nicht höher als auf 10-15°C erwärmen. Man rührt noch 20 Minuten weiter und gibt dann langsam 9 g 3-Chlor-benzofuran-2-aldehyd (I) (0,05 Mol), gelöst in 80 ml absolutem Methanol, zu. Dabei steigt die Temperatur im Kolben auf ca. 30°C an. Man erhöht auf 40-45°C und hält diese Temperatur unter ständigem Rühren zwei Stunden aufrecht. Nach ca. einer halben Stunde beginnt sich der Kolbeninhalt unter gleichzeitiger Gelbfärbung zu trüben (NaCl-Abscheidung). Man läßt über Nacht stehen und arbeitet am folgenden Tage auf.
Aufarbeitung: 600 ml Eiswasser werden mit 6 ml Eisessig versetzt und der Kolbeninhalt langsam unter Rühren hinzugegeben. Das in voluminösen, gelben Flocken ausfallende Reaktionsprodukt wird auf einer Nutsche gesammelt und über $CaCl_2$ im Vakuumexsiccator getrocknet.
Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methanol erhält man farblose, perlmuttglänzende Blättchen vom Smp.: 124°C.

Ausbeute: 8,35 g (72 % d. Th.)

5,006 mg Subst. 11,375 mg CO_2 1,550 mg H_2O
4,603 mg Subst. 1,903 mg SO_4

$C_{12}H_8O_3S$	Ber.	C 62,04	H 3,48	S 13,80
(232,25)	Gef.	62,02	3,46	13,81

b) 2-Carboxy-thieno(3,2-b)benzofuran (VIII).

3 g (0,013 Mol) 2-Carbomethoxy-thieno(3,2-b)benzofuran (VII) werden in 150 ml 5%-iger methanolischer KOH 3 Stunden am Rückfluß gekocht. Die zuerst klare Lösung beginnt sich nach ca. einer Stunde zu trüben, es kommt zur Ausfällung des Kaliumsalzes des 2-Carboxy-thieno(3,2-b)benzofurans (VIII). Nach Beendigung der Verseifung läßt man abkühlen und sammelt das ausgefallene Kaliumsalz auf einer Nutsche. Zur weiteren Reinigung löst man dieses Salz in 40%-iger, heißer, wässriger Kalilauge und filtriert. Nach dem Abkühlen wird mit Salz-

säure kongosauer gemacht. Die Säure fällt als weißer, flokkiger Niederschalg, der nach einstündigem Stehen abgesaugt wird. Getrocknet wird die Säure über $CaCl_2$ im Vakuumexsiccator. Es genügt ein einmaliges Umkristallisieren aus Wasser oder Toluol um die schon sehr rein anfallende Säure vollens zu reinigen. Man erhält lange, farblose, glänzende Nadeln, die unter Normaldruck ab 190°C zu sublimieren beginnen. Im Einschlußrohr schmilzt das 2-Carboxy-thieno(3,2-b)benzofuran (VIII) unter Zersetzung bei 280°C.

Ausbeute: 2,75 g (98 % d. Th.)

4,426 mg Subst. 9,830 mg CO_2 1,180 mg H_2O
4,175 mg Subst. 1,883 mg SO_4

$C_{11}H_6O_3S$	Ber.	C 60,55	H 2,75	S 14,68
(218,23)	Gef.	60,61	2,98	15,06

c) Thieno(3,2-b)benzofuran (IX).

2 g 2-Carboxy-thieno(3,2-b)benzofuran (VIII) werden mit 20-30 ml Chinolin und 1-2 g Kupferpulver in einem 100 ml Rundkolben zusammengegeben und zwei Stunden auf einem Oelbade auf 200°C erhitzt. Bei 120°C tritt bereits Gasentwicklung (CO_2) ein. Nach Beendigung der CO_2-Entwicklung (2 Std.) wird das Ganze abgekühlt, in einen 500 ml -Kolben überführt, mit 200 ml Wasser und 30 ml konz. Schwefelsäure versetzt und der Wasserdampfdestillation unterworfen. Das wasserdampfflüchtige Thieno-(3,2-b)benzofuran (IX) geht als farbloses Oel über, das in der Vorlage alsbald erstarrt. Das so erhaltene Produkt hat schon einen hohen Reinheitsgrad, sodaß zweimaliges Umkristallisieren aus Methanol genügt. Farblose Blättchen, deren aromatischer Geruch entfernt an Naphthalin erinnert. Smp.: 64°C. Indopheninreaktion: Blauviolett.

Ausbeute: 1,55 g (96 % d. Th.)

4,370 mg Subst. 11,055mg CO_2 1,390 mg H_2O
7,855 mg Subst. 10,400 mg $BaSO_4$

$C_{10}H_6OS$	Ber.	C 69,03	H 3,45	S 18,36
(174,22)	Gef.	69,03	3,56	18,18

d) 2-Carbomethoxy-thieno(3,2-b)thionaphthen (X).

80 ml einer 2n methanolischen Natriummethylatlösung werden, wie unter I/3a) beschrieben, frisch bereitet. Unter Eiskühlung und Rühren werden 3,25 g (0,025 Mol) Thioglykolsäuremethylester, gelöst in 15 ml abs. Methanol, der Natriummethylatlösung zugetropft. Anschließend wird 20 Minuten bei Raumtemperatur weitergeführt. 3,95 g (0,02 Mol) 3-Chlor-thionaphthen-2-aldehyd (IV) werden in 60 ml abs. Methanol gelöst und langsam unter Rühren in einem Zeitraum von 20 Minuten zugetropft. Die Temperatur im Reaktionsgefäß steigt dabei auf ca. 30°C an. Anschließend wird auf dem Wasserbad auf 45°C erwärmt und diese Temperatur, unter ständigem Rühren, 2 Stunden gehalten. Nach ca. 30 Minuten tritt Gelbfärbung und Trübung (NaCl) des Kolbeninhaltes ein.
Aufarbeitung: Das Reaktionsgemisch wird abgekühlt und über Nacht stehen gelassen. Am darauffolgendem Tage wird der größte Teil des Methanols im Wasserstrahlvakuum abgezogen und der restliche Kolbeninhalt in 300 ml mit 10 ml Eisessig versetztes Wasser gegossen. Nach zweistündigem Stehen wird der entstandene hellgelbe, flockige Niederschlag auf einer Nutsche gesammelt und dreimal mit je 100 ml Wasser gewaschen. Anschliessend wird im Vakuumexsiccator über $CaCl_2$ getrocknet. Mehrere Male aus Alkohol umkristallisiert erhält man das 2-Carbomethoxy-thieno(3,2-b)thionaphthen in Form farbloser Nadeln vom Smp.: 132,5°C.

Ausbeute: 3,7 g (70,8 % d. Th.)

4,426 mg Subst. 9,367 mg CO_2 1,315 mg H_2O
9,324 mg Subst. 17,500 mg $BaSO_4$

$C_{12}H_8O_2S_2$	Ber.	C 58,03	H 3,21	S 25,82
(248,30)	Gef.	57,76	3,32	25,77

e) 2-Carboxy-thieno(3,2-b)thionaphthen (XI).

2 g (0,008 Mol) 2-Carbomethoxy-thieno(3,2-b)thionaphthen (X) werden in 50 ml 5%-iger methanolischer Kalilauge 3 Stunden am Rückfluß gekocht. Das Kaliumsalz des 2-Carboxy-thieno-(3,2-b)thionaphthen fällt aus.
Aufarbeitung: Nach dem Abkühlen wird ein Teil des Methanols (ca. 20 ml) im Wasserstrahlvakuum abgezogen. Anschließend wird das Kaliumsalz der entstandenen Carbonsäure XI auf einer Nutsche gesammelt. Das so erhaltene Salz wird mit 100 ml 2n Salzsäure versetzt und bei 40°C eine halbe Stunde gerührt. Nach Abkühlen auf 0°C wird die freie Carbonsäure XI abgetrennt und im Vakuumexsiccator über konz. Schwefelsäure getrocknet. Mehrere Male aus Ligroin umkristallisiert, zeigt das in farblosen Nadeln kristallisierende 2-Carboxy-thieno(3,2-b)thionaphthen(XI) einen Schmelzpunkt von 273°C. (Unter Zersetzung im Einschlußrohr.)

Ausbeute: 1,8 g (95,4 % d. Th.)

4,713 mg Subst. 9,736 mg CO_2 1,126 mg H_2O
9,539 mg Subst. 19,040 mg $BaSO_4$

$C_{11}H_6O_2S_2$	Ber.	C 56,38	H 2,58	S 27,37
(234,29)	Gef.	56,38	2,67	27,41

f) Thieno(3,2-b)thionaphthen (XII).

1 g (0,0032 Mol) 2-Carboxy-thieno(3,2-b)thionaphthen (XI) wird, wie unter I/3c) beschrieben, mit 20 ml Chinolin und 1 g Kupferpulver decarboxyliert. Anschließend wird mit 200 ml Wasser und 20 ml konz. Schwefelsäure versetzt und wasserdampfdestilliert. Dabei geht das Thieno(3,2-b)thionaphthen (XII) in Form eines farblosen Oeles über, das in der Vorlage alsbald erstarrt. Das schon sehr reine Reaktionsprodukt wird mehrere Male aus Alkohol umkristallisiert. Es wird in Form farbloser, schwach aromatisch riechender Nadeln erhalten, die bei 82,5°C schmelzen. Das Thieno(3,2-b)thionaphthen (XII) gibt eine rotviolette Indopheninreaktion.

Ausbeute: 800 mg (98 % d. Th.)

4,777 mg Subst. 11,053 mg CO_2 1,413 mg H_2O
9,818 mg Subst. 24,020 mg $BaSO_4$

$C_{10}H_6S_2$	Ber.	C 63,11	H 3,18	S 33,70
(190,29)	Gef.	63,15	3,31	33,60

g) 6-Chlor-8-methyl-2-carbomethoxy-thieno(3,2-b)thionaphthen (XIII).

Zu 40 ml frisch bereiteter 2n methanolischer Natriummethylatlösung werden unter Eiskühlung und Rühren 1,3 g (0,01 Mol) Thioglykolsäuremethylester, der in 10 ml abs. Methanol gelöst ist, zugetropft und anschließend noch 20 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. 2,4 g (0,01 Mol) 3,6-Dichlor-4-methylthionaphthen-2-aldehyd (VI) werden in 50 ml abs. Methanol gelöst und langsam unter Rühren innerhalb eines Zeitraumes von 20 Minuten zugetropft. Die Temperatur des Reaktionsgemisches steigt dabei nur wenig über Raumtemperatur an. Anschließend wird auf dem Wasserbad auf 45°C erwärmt und diese Temperatur, unter ständigem Rühren, zwei Stunden aufrecht erhalten. Nach ca. einer Stunde tritt Gelbfärbung und Trübung (NaCl-Abscheidung) des Kolbeninhalts ein.
Aufarbeitung: Das Reaktionsgemisch wird abgekühlt und über Nacht stehen gelassen. Am folgenden Tage wird ein Teil des Methanols im Wasserstrahlvakuum abgezogen und der restliche Kolbeninhalt in 150 ml, mit 5 ml Eisessig versetztem Wasser, gegossen. Nach zweistündigem Stehen wird der gelbe flockige Niederschlag auf einer Nutsche gesammelt und zweimal mit je 100 ml Wasser gewaschen. Getrocknet und dreimal aus Alkohol umkristallisiert wird das 6-Chlor-8-methyl-2-carbomethoxy-thieno(3,2-b)thionaphthen (XIII) als farblose, kristalline Substanz vom Smp.: 174-175°C erhalten.

Ausbeute: 2,8 g (94,4 % d. Th.)

4,833 mg Subst. 9,395 mg CO_2 1,426 mg H_2O
5,355 mg Subst. 8,400 mg $BaSO_4$

$C_{13}H_9O_2S_2Cl$	Ber.	C 52,73	H 3,08	S 21,72
(296,79)	Gef.	53,05	3,30	21,54

h) 6-Chlor-8-methyl-2-carboxy-thieno(3,2-b)thionaphthen (XIV).

2 g (0,007 Mol) 6-Chlor-8-methyl-2-carbomethoxy-thieno-(3,2-b)thionaphthen (XIII) werden in 50 ml einer 5%-igen, methanolischen Kalilauge 3 Stunden am Rückfluß gekocht. Das Kaliumsalz der entstehenden Carbonsäure fällt aus.
Aufarbeitung: Nach dem Abkühlen wird ein Teil (ca. 20 ml) des Methanols im Wasserstrahlvakuum abgezogen. Der restliche Kolbeninhalt wird filtriert. Das erhaltene Kaliumsalz wird mit verdünnter (2n) Salzsäure versetzt und bei 40°C eine halbe Stunde gerührt. Anschließend wird abgekühlt und die freie Carbonsäure XIV abgetrennt und im Vakuumexsiccator über konz. Schwefelsäure getrocknet. Zweimal aus Toluol-Petroläther (2:1) umkristallisiert, schmilzt die Carbonsäure XIV im Einschlußrohr bei 310°C unter Zersetzung.

Ausbeute: 1,8 g (94 % d. Th.)

4,856 mg Subst. 9,022 mg CO_2 1,086 mg H_2O

$C_{12}H_7O_2S_2Cl$	Ber.	C 50,98	H 2,52
(282,76)	Gef.	50,70	2,50

i) 6-Chlor-8-methyl-thieno(3,2-b)thionaphthen (XV).

1 g (0,0035 Mol) 6-Chlor-8-methyl-2-carboxy-thieno(3,2-b)-thionaphthen (XIV) wird mit 20 ml Chinolin und 1 g Kupferpulver in einem 100 ml Rundkolben zusammengegeben und zwei Stunden auf einem Oelbad auf 200°C erhitzt. Bereits bei 120°C beginnt eine Gasentwicklung (CO_2). Nach 2 Stunden ist diese CO_2-Entwicklung beendet. Das Ganze wird abgekühlt, in einem grösseren Kolben übergeführt, mit 200 ml Wasser und 20 ml konz. Schwefelsäure versetzt und der Wasserdampfdestillation unterworfen. Das wasserdampfflüchtige 6-Chlor-8-methyl-thieno-(3,2-b)thionaphthen (XV) scheidet sich als farbloser Körper im Kühler und in der Vorlage ab. Der hohe Reinheitsgrad mit

dem das Reaktionsprodukt anfällt, erfordert nur noch ein einmaliges Umkristallisieren aus Alkohol. Die so erhaltenen farblosen Nadeln schmelzen bei 103°C.

Ausbeute: 800 mg (94,8 % d. Th.)

3,957 mg Subst. 8,051 mg CO_2 1,179 mg H_2O
9,500 mg Subst. 18,440 mg $BaSO_4$

$C_{11}H_7S_2Cl$	Ber.	C 55,34	H 2,96	S 26,87
(238,75)	Gef.	55,53	3,27	26,65

8) Oxydation des 3-Chlor-benzofuran-2-aldehyds (I). 3-Chlor-benzofuran-2-carbonsäure (XVI).

5,6 g Silbernitrat werden in 100 ml dest. Wasser gelöst, unter kräftigem Rühren gibt man eine Lösung von 3 g Natriumhydroxyd in 50 ml dest. Wasser rasch zu. Kräftiges Rühren ist deshalb erforderlich um eine einheitliche Suspension von Silberoxyd zu erhalten. Zu dieser so erhaltenen Silberoxydsuspension gibt man nunmehr 2 g (0,011 Mol) 3-Chlor-benzofuran-2-aldehyd (I) zu und erhitzt unter stetigem kräftigen Rühren auf dem Wasserbad auf 75°C. Diese Temperatur wird 45 Minuten gehalten. Nach dieser Zeit ist die Oxydation beendet. Aufarbeitung: Im noch heißen Zustand wird vom festen Material abfiltriert. Der Rückstand wird 2-3 mal mit je 20-30 ml heisser 2n Natronlauge gewaschen. Die Filtrate werden vereinigt und abgekühlt. Anschließend wird mit verdünnter Salzsäure bis kongorot angesäuert. Die 3-Chlor-benzofuran-2-carbonsäure (XVI fällt langsam als farbloser, flockiger Niederschlag aus. Wegen der langsamen Ausfällung ist es notwendig zwei bis drei Stunden mit dem Absaugen zu warten und die angesäuerte, wässerige Lösung während dieser Zeit kühl, am besten im Kühlschrank, aufzubewahren. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Wasser oder (besser) Toluol erhält man farblose Nadeln vom Smp.: 201°C.

Ausbeute: 2,1 g (99 % d. Th.)

4,903 mg Subst. 9,890 mg CO_2 1,198 mg H_2O
7,188 mg Subst. 5,310 mg AgCl

$C_9H_5O_3Cl$	Ber.	C 55,05	H 2,55	Cl 18,26
(196,59)	Gef.	55,05	2,73	18,26

9) 3-Chlor-benzofuran-2-carbonsäuremethylester (XVII).

2 g (0,0095 Mol) 3-Chlor-benzofuran-2-carbonsäure (XVI) werden in 50 ml abs. Aether gelöst. Dazu gibt man eine ätherische Diazomethanlösung, die das Dreifache der benötigten Diazomethanmenge, also 1,4 g, enthält. Nach zwölfstündigem Stehen im Dunklen ist die Veresterung beendet.
Aufarbeitung: Unter Aufbietung der nötigen Sorgfalt wird der Aether mitsamt dem restlichen Diazomethan abgedampft. Es bleibt ein farbloser, kristalliner Rückstand. Nach zweimaliger Sublimation schmelzen die farblosen Kristalle bei 61°C.

Ausbeute: 2 g (93,5 % d. Th.)

4,754 mg Subst. 9,991 mg CO_2 1,537 mg H_2O
9,872 mg Subst. 6,830 mg AgCl

$C_{10}H_7O_3Cl$	Ber.	C 57,03	H 3,33	Cl 16,82
(210,62)	Gef.	57,32	3,61	17,10

10) Darstellung der Nitrile des 3-Chlor-benzofuran-2-aldehyds (I) und des 3-Chlor-thionaphthen-2-aldehyds (IV).

a) Darstellung der entsprechenden Aldoxime XVIII und XIX.

1. Aldoxim des 3-Chlor-benzofuran-2-aldehyds (XVIII).

7,2 g (0,04 Mol) 3-Chlor-benzofuran-2-aldehyd (I) werden in 120 ml Methanol gelöst und langsam unter Rühren zu einer Lösung von 3,5 g (0,05 Mol) Hydroxylaminhydrochlorid und 3,5 g (0,025 Mol) Pottasche in 20 ml Wasser zugetropft. Anschließend wird auf dem Wasserbad noch 2 Stunden auf 60°C erwärmt.
Aufarbeitung: Das Reaktionsgemisch wird abgekühlt und in 400 ml Eiswasser gegossen. Dabei kommt es zur Ausfällung farbloser Flocken. Diese werden auf einer Nutsche gesammelt, abgepresst

und anschließend zweimal aus Methanol-Wasser 4:1 umkristallisiert. Die so erhaltenen farblosen Kristalle zeigen einen Schmelzpunkt von 144°C.

Ausbeute: 6,8 g (87 % d. Th.)

4,626 mg Subst. 9,381 mg CO_2 1,324 mg H_2O
3,901 mg Subst. 0,261 ccm N_2 26°C 729 mm Hg

$C_9H_6O_2NCl$	Ber.	C 55,26	H 3,10	N 7,20
(195,61)	Gef.	55,34	3,20	7,20

2. Aldoxim des 3-Chlorthionaphthen-2-aldehyds (XIX).

Die Darstellung des Aldoxims XIX erfolgt analog der obenstehenden Vorschrift.
Ansatz: 3,9 g (0,02 Mol) 3-Chlor-thionaphthen-2-aldehyd (IV), 1,75 g (0,025 Mol) Hydroxylaminhydrochlorid und 1,75 g (0,025 Mol) Pottasche.
Aufarbeitung: Das Aldoxim XIX kann ebenfalls aus Methanol-Wasser 4:1 umkristallisiert werden. Besser ist die Sublimation bei 125°C/12 mm Hg. Die so erhaltenen farblosen Kristalle schmelzen bei 146°C.

Ausbeute: 3,5 g (83 % d. Th.)

5,591 mg Subst. 10,435 mg CO_2 1,450 mg H_2O

C_9H_6ONSCl	Ber.	C 51,09	H 2,87
(211,61)	Gef.	50,91	2,90

b) Darstellung der Nitrile XX und XXI.

1. 3-Chlor-2-cyano-benzofuran (XX).

6,4 g (0,036 Mol) des Aldoxims XVIII werden in 40 g Essigsäureanhydrid eingetragen und 4 Stunden am Rückfluß gekocht. Das Reaktionsgemisch färbt sich dabei tief braun.
Aufarbeitung: Nach dem Abkühlen werden zu dem Kolbeninhalt 10 ml Eisessig zugegeben und das Ganze gut durchgerührt. Anschließend wird in 150 ml Eiswasser gegossen. Nach ca. 3-4-tündigem Rühren ist das Nitril XX vollständig ausgeflockt

und kann auf einer Nutsche gesammelt werden. Das Rohprodukt wird dreimal mit je 50 ml Wasser gewaschen und anschliessend im Vakuumexsiccator über KOH getrocknet. Nach zweimaligem Sublimieren bei 60°C/12 mm Hg erhält man farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 90°C.

Ausbeute: 6 g (94 % d. Th.)

4,492 mg Subst. 10,015 mg CO_2 0,890 mg H_2O
3,035 mg Subst. 0,220 ccm N_2 24°C 720 mm Hg
9,443 mg Subst. 7,680 mg AgCl

C_9H_4ONCl	Ber.	C 60,86	H 2,27	N 7,89	Cl 19,96
(177,59)	Gef.	60,81	2,22	7,89	20,10

2. O-Acetat des 3-Chlor-thionaphthen-2-aldehydoxims (XXII).

3,4 g (0,016 Mol) des Aldoxims XIX werden in 25 ml Essigsäureanhydrid eingetragen und analog der obenstehenden Vorschrift behandelt.
Beim Abkühlen des Reaktionsgemisches kommt es zur Ausfällung farbloser Kristalle. Sie werden abgetrennt und zweimal aus Essigsäureanhydrid umkristallisiert. Der Schmelzpunkt der in farblosen Tafeln kristallisierenden Verbindung XXII liegt bei 169°C.

Ausbeute: 3,4 g (84 % d. Th.)

4,704 mg Subst. 9,015 mg CO_2 1,360 mg H_2O

$C_{11}H_8O_2SNCl$	Ber.	C 52,07	H 3,19
(253,66)	Gef.	52,31	3,24

3. 3-Chlor-2-cyano-thionaphthen (XXI).

2,5 g (0,01 Mol) der Verbindung XXII werden in einer Sublimierbirne im Wasserstrahlvakuum auf 95-100°C erhitzt, dabei wird Essigsäure abgespaltet und das 3-Chlor-2-cyano-thionaphthen (XXI) wird in Form farbloser Nadeln am Kühlfinger niederschlagen. Nach nochmaliger Sublimation zeigt die Verbindung XXI einen Schmelzpunkt von 120°C.

Ausbeute: 1,85 g (96 % d. Th.)

4,806 mg Subst. 9,825 mg CO_2 0,910 mg H_2O
2,805 mg Subst. 0,186 ccm N_2 25°C 720 mm Hg
8,796 mg Subst. 10,610 mg $BaSO_4$
8,095 mg Subst. 6,020 mg AgCl

C_9H_4SNCl	Ber.	C	55,81	H	2,09	N	7,23	S	16,55	Cl	18,31
(193,65)	Gef.		55,78		2,12		7,20		16,56		18,38

13) Umsetzungen mit Phenacylmercaptan.

a) 2-Benzoyl-thieno(3,2-b)benzofuran (XXIII).

In einem 100 ml Dreihalskolben, der mit Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler mit $CaCl_2$-Trockenrohr versehen ist, werden 50 ml einer 1n methanolischen Natriummethylatlösung frisch bereitet. Zu dieser Lösung werden bei Raumtemperatur unter ständigem Rühren 1,9 g (0,0125 Mol) Phenacylmercaptan, gelöst in 10 ml abs. Methanol, zugetropft. Nach 20-minütigem Rühren bei Raumtemperatur werden dann 2,25 g (0,0125 Mol) 3-Chlorbenzofuran-2-aldehyd (I) zugegeben und unter ständigem Rühren langsam auf dem Wasserbad auf 40°C erwärmt. Das Reaktionsgemisch beginnt sich nach ca. 2 Stunden gelb zu färben. Gleichzeitig findet eine Ausfällung von Kochsalz statt (Trübung). Nunmehr wird das Reaktionsgemisch zum Sieden erhitzt und eine weitere Stunde am Rückfluß gekocht.
Aufarbeitung: Man läßt abkühlen und über Nacht stehen. Am daraufolgendem Tage wird der Kolbeninhalt in 400 ml Eiswasser gegossen. Das überschüssige Alkali wird durch Zugabe von einigen Tropfen verd. Salzsäure neutralisiert. Es kommt zur Ausfällung voluminöser, gelber Flocken. Diese werden auf einer Nutsche gesammelt, getrocknet und mehrere Male aus Alkohol umkristallisiert. Das reine 2-Benzoyl-thieno(3,2-b)benzofuran (XXIII) kristallisiert in feinen, gelben, bei 135°C/12 mm Hg sublimierenden Nadeln vom Smp.: 152°C.

Ausbeute: 2,8 g (80,5% d. Th.)

4,611 mg Subst. 12,397 mg CO_2 1,509 mg H_2O

10,806 mg Subst. 8,960 mg $BaSO_4$

$C_{17}H_{10}O_2S$	Ber.	C 73,37	H 3,60	S 11,51
(278,32)	Gef.	73,37	3,66	11,39

b) 2-Benzoyl-thieno(3,2-b)thionaphthen (XXIV).

Die Darstellung des 2-Benzoyl-thieno(3,2-b)thionaphthens (XXIV) erfolgt analog obenstehender Vorschrift.
Ansatz: 1,5 g (0,01 Mol) Phenacylmercaptan, 1,97 g (0,01 Mol) 3-Chlorthionaphthen-2-aldehyd (IV) in 50 ml 1n methanolischer Natriummethylatlösung.
Nach mehrmaligem Umkristallisieren des Rohproduktes aus Alkohol erhält man tief gelb gefärbte Nadeln vom Smp.: 144°C

Ausbeute: 2,3 g (78 % d. Th.)

4,446 mg Subst. 11,397 mg CO_2 1,435 mg H_2O
8,607 mg Subst. 13,430 mg $BaSO_4$

$C_{17}H_{10}OS_2$	Ber.	C 69,50	H 3,40	S 21,72
(294,39)	Gef.	69,85	3,61	21,42

c) 2-Benzoyl-6-methoxy-thieno(3,2-b)thionaphthen (XXV).

Die Darstellung des 2-Benzoyl-6-methoxy-thieno(3,2-b)thionaphthens (XXV) erfolgt analog der unter I/13a) gegebenen Vorschrift.
Ansatz: 1,5 g (0,01 Mol) Phenacylmercaptan, 2,27 g (0,01 Mol) 3-Chlor-6-methoxy-thionaphthen-2-aldehyd (V) in 50 ml 1n methanolischer Natriummethylatlösung.
Nach mehrmaligem Umkristallisieren des Rohproduktes aus Alkohol erhält man orangefarbene Nadeln vom Schmelzpunkt 176°C.

Ausbeute: 2,6 g (75 % d. Th.)

4,254 mg Subst. 10,421 mg CO_2 1,457 mg H_2O
8,945 mg Subst. 12,820 mg $BaSO_4$

$C_{18}H_{12}O_2S_2$	Ber.	C 66,80	H 3,73	S 19,81
(324,43)	Gef.	66,85	3,83	19,67

14) Umsetzungen mit Mercaptanen.

a) 3-(Aethyl-mercapto)-benzofuran-2-aldehyd (XXVI).

In einem 250 ml Dreihalskolben, der mit Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler mit $CaCl_2$-Trockenrohr versehen ist, werden 100 ml 1n methanolische Natriummethylatlösung frisch bereitet. Zu dieser Lösung tropft man 0,78 g (0,0125 Mol) in 10 ml abs. Methanol gelöstes Aethylmercaptan. Anschließend wird 10 Minuten weitergerührt. Dann werden 2,25 g (0,0125 Mol) 3-Chlor-benzofuran-2-aldehyd (I) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird auf dem Wasserbad langsam unter Rühren zum Sieden erhitzt und 5 Stunden am Rückfluß gekocht. Nach ca. 2 Stunden beginnt sich die Lösung schwach gelb zu färben und nach einer weiteren Stunde zu trüben (NaCl-Ausfällung). Aufarbeitung: Der größte Teil des Methanols wird abdestilliert. Den Rest gießt man nach dem Erkalten in 200 ml eiskaltes Wasser, das zur Neutralisation des überschüssigen Alkali mit 10 ml Eisessig versetzt wird. Es scheidet sich ein braunes Oel ab, das in Methylenchlorid aufgenommen wird. Nach dreimaligem Waschen mit je 100 ml Wasser wird die Methylenchloridlösung über Natriumsulfat (wasserfrei) getrocknet. Anschließend wird das Methylenchlorid abdestilliert, zuletzt im Wasserstrahlvakuum bei 40°C. Zurück bleibt ein gelb-braunes Oel, dessen Hauptfraktion im Hochvakuum bei 106-108°C/0,01 mm Hg übergeht. Der 3-(Aethyl-mercapto)-benzofuran-2-aldehyd (XXVI) stellt ein hellgelbes, übelriechendes, stark lichtbrechendes Oel dar.

Ausbeute: 2,06 g (80 % d. Th.)

5,064 mg Subst. 11,972 mg CO_2 2,236 mg H_2O

$C_{11}H_{10}O_2S$	Ber.	C 64,00	H 4,95
(206,26)	Gef.	64,08	4,90

b) 3-(n-Butyl-mercapto)-benzofuran-2-aldehyd (XXVII).

Wie oben werden 2,25 g (0,0125 Mol) 3-Chlorbenzofuran-2-aldehyd (I) mit 1,13 g (0,0125 Mol) n-Butylmercaptan umgesetzt und aufgearbeitet. Die Hauptfraktion geht bei 146°C/0,01 mm Hg

über. Der 3-(n-Butyl-mercapto)-benzofuran-2-aldehyd stellt eine hellgelbe, stark lichtbrechende, übelriechende Flüssigkeit dar.

Ausbeute: 2,4 g (82 % d. Th.)

4,536 mg Subst. 11,074 mg CO_2 2,410 mg H_2O
9,937 mg Subst. 9,000 mg $BaSO_4$

$C_{13}H_{14}O_2S$	Ber.	C 63,63	H 5,98	S 13,68
(234,21)	Gef.	63,63	5,94	13,02

15) Umsetzungen mit Hydrazinhydrat.

a) Azin des 3-Chlor-benzofuran-2-aldehyds (XXVIII).

In einem mit Rührer versehenem Kolben werden 3,6 g (0,02 Mol) 3-Chlor-benzofuran-2-aldehyd (I) in 50 ml Eisessig gelöst und vorsichtig 5 g Hydrazinhydrat (100%) zugetropft. Der Kolbeninhalt erwärmt sich dabei stark. Nach Abklingen der exothermen Reaktion wird noch 20 Minuten unter Rühren auf einem siedendem Wasserbad erhitzt. Während dieses Zeitraumes fällt bereits ein Teil des gebildeten Azins XXVIII aus.
Aufarbeitung: Der Kolbeninhalt wird auf Zimmertemperatur abgekühlt und das ausgefallene Azin XXVIII auf einer Nutsche gesammelt. Anschließend wird dreimal mit je 50 ml Wasser gewaschen. Ein kleiner Teil des Reaktionsproduktes, der im Filtrat gelöst zurückgeblieben ist, kann durch Zugabe von 50 ml Wasser zum Filtrat isoliert werden. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus viel Eisessig wird das Azin XXVIII in Form gelber, verfilzter Nadeln vom Smp.: 201°C erhalten.

Ausbeute: 3,2 g (90 % d. Th.)

4,838 mg Subst. 10,755 mg CO_2 1,330 mg H_2O
8,390 mg Subst. 6,600 mg AgCl

$C_{18}H_{10}O_2N_2Cl_2$	Ber.	C 60,57	H 2,82	N 7,85	Cl 19,81
(357,18)	Gef.	60,67	3,08	8,02	19,44

b) Azin des 3-Chlor-thionaphthen-2-aldehyds (XXIX).

Wie oben werden 1,96 g (0,01 Mol) 3-Chlor-thionaphthen-2-aldehyd (IV) in 50 ml Eisessig gelöst, mit 2,5 g (0,05 Mol) Hydrazinhydrat (100 %) umgesetzt und aufgearbeitet. Mehrere Male aus Toluol umkristallisiert zeigt das in gelben Nadeln kristallisierende Azin XXIX einen Schmelzpunkt von 285°C.

Ausbeute: 1,8 g (93 % d. Th.)

4,420 mg Subst. 8,922 mg CO_2 1,183 mg H_2O
5,507 mg Subst. 0,354 ccm N_2 24°C 740 mm Hg

$C_{18}H_{10}N_2S_2Cl_2$	Ber.	C 55,50	H 2,60	N 7,20
(389,30)	Gef.	55,15	2,98	7,19

16) 3-Chlor-2-methyl-benzofuran (XXX).

150 ml einer 2n Natriummethylatlösung werden frisch bereitet. Zu dieser Lösung werden dann 3,6 g (0,02 Mol) 3-Chlor-benzofuran-2-aldehyd (I) gegeben. Nach Auflösung des Aldehyds tropft man langsam 5 g (0,1 Mol) 100 %-iges Hydrazinhydrat zu. Das Reaktionsgemisch wird 20 Stunden unter ständigem Rühren am Sieden erhalten. Nach 1-2 Stunden Reaktionsdauer mach sich ein dichter gelber Niederschlag bemerkbar, der im Laufe der Zeit langsam verschwindet. Es handelt sich bei diesem Niederschlag um das Azin des 3-Chlor-benzofuran-2-aldehyds das primär entsteht.

Aufarbeitung: Der größte Teil des Methanols wird abdestilliert. Nach Zugabe von 100 ml Wasser wird mit verd. Schwefelsäure angesäuert und das zum größten Teil schon als schmutzig-gelbes Oel ausgeschiedene 3-Chlor-2-methyl-benzofuran, in Methylenchlorid aufgenommen. Die Methylenchloridlösung wird über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels bleibt ein gelbbraunes Oel zurück. Man fraktioniert und erhält eine schwach gelbe, stark lichtbrechende und aromatisch riechende Flüssigkeit. An der Luft färbt sie sich langsam dunkel.
Kp_{12}: 94°C.

Ausbeute: 2 g (66 % d. Th.)

4,395 mg Subst. 10,540 mg CO_2 1,800 mg H_2O

C_9H_7OCl	Ber.	C 64,90	H 4,24
(166,61)	Gef.	65,65	4,58

17) (3'-Chlorthionaphthyliden-(2'))-2-thionaphthenon-3 (XXXI).

1,96 g (0,01 Mol) 3-Chlor-thionaphthen-2-aldehyd (IV) werden zusammen mit 1,5 g (0,01 Mol) 3-Hydroxy-thionaphthen in 50 ml Alkohol gelöst, 2 Tropfen konz. Salzsäure zugegeben und auf dem Wasserbad 20 Minuten am Rückfluß gekocht. Nach kurzer Zeit färbt sich die zuerst farblose Lösung intensiv rot. Aufarbeitung: Nach dem Abkühlen wird der größte Teil des Alkohols im Wasserstrahlvakuum abgezogen. Der zurückbleibende Kristallbrei wird abgesaugt, einmal mit 30 ml Wasser gewaschen und anschließend über $CaCl_2$ im Vakuumexsiccator getrocknet. Mehrere Male aus Aethanol umkristallisiert erhält man die Verbindung in Form schöner roter Nadeln vom Smp.: 201°C.

Ausbeute: 2,8 g (85% d. Th.)

4,471 mg Subst. 10,127 mg CO_2 1,100 mg H_2O

$C_{17}H_9OS_2Cl$	Ber.	C 62,10	H 2,76
(328,81)	Gef.	61,90	2,73

II. Darstellung mehrfach kondensierter Thiophenringsysteme mit gegenständigen S-Atomen.

1) Umsetzungen mit Thioglykolsäure.

a) 3-(Carboxy-methyl-mercapto)-benzofuran-2-aldehyd (XXXII).

In einem 250 ml Dreihalskolben, der mit Tropftrichter, Rührer und Rückflußkühler mit $CaCl_2$-Trockenrohr versehen ist, werden 150 ml einer methanolischen, 0,2 Mol Natriummethylat enthaltenden Lösung, frisch bereitet. Zu dieser Lösung tropft man unter Kühlung mit Eiswasser langsam in einem Zeitraum von ca. 20 Minuten und unter ständigem Rühren 9,2 g (0,1 Mol) dop-

pelt destillierte, wasserfreie, in 45 ml abs. Methanol gelöste Thioglykolsäure. Der entstehende Niederschlag ist das Dinatriumsalz der Thioglykolsäure. Danach wird bei Raumtemperatur nochmals 15 Minuten gerührt und anschließend 18 g (0,1 Mol) 3-Chlor-benzofuran-2-aldehyd (I) zugegeben. Innerhalb einer Stunde wird nun das Reaktionsgemisch langsam bis zum Sieden erhitzt. Nach ca. halbstündigem Kochen am Rückfluß färbt sich der Kolbeninhalt gelb und der farblose Niederschlag beginnt sich zu verstärken (NaCl fällt aus). Man hält noch eine Stunde am Sieden, dann ist die Reaktion beendet.
Aufarbeitung: Ein großer Teil des Methanols (60-80 ml) wird abdestilliert und der restliche Kolbeninhalt, nach dem Abkühlen, in 400 ml Eiswasser gegossen. Nach vorsichtigem Ansäuern mit verd. Salzsäure bis kongorot beginnen sich schwach gelb gefärbte Flocken abzuscheiden. Da die Ausfällung des 3-(Carboxy-methyl-mercapto)-benzofuran-2-aldehyds (XXXII) ziemlich langsam erfolgt, wird dessen angesäuerte Lösung über Nacht, am besten im Kühlschrank, stehen gelassen. Am folgendem Tag wird abgesaugt und mit wenig Eiswasser nachgewaschen. Das Reaktionsprodukt kann aus 80°C heißem Wasser umkristallisiert werden. Umkristallisieren aus siedendem Wasser ist nicht zu empfehlen, denn dabei treten teilweise Zersetzungserscheinungen auf.
Nach mehrmaligem Umkristallisieren erhält man farblose Nadeln, die unter Gelbfärbung bei 136°C schmelzen.

Ausbeute: 16,4 g (70,6 % d. Th.)

4,737 mg Subst. 9,756 mg CO_2 1,460 mg H_2O
2,915 mg Subst. 1,219 mg SO_4

$C_{11}H_8O_4S$	Ber.	C 56,00	H 3,39	S 13,55
(236,24)	Gef.	56,21	3,44	13,96

b) 3-(Carboxy-methyl-mercapto)-thionaphthen-2-aldehyd (XXXIII).

19,7 g (0,1 Mol) 3-Chlor-thionaphthen-2-aldehyd (IV) und 9,2 g (0,1 Mol) Thioglykolsäure werden analog der unter II/1a)

gegebenen Vorschrift umgesetzt.
Man erhält nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Wasser farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 138°C.

Ausbeute: 21 g (83 % d. Th.)

4,110 mg Subst. 7,915 mg CO_2 1,300 mg H_2O
7,260 mg Subst. 13,370 mg $BaSO_4$

$C_{11}H_8O_3S_2$	Ber.	C 52,36	H 3,20	S 25,41
(252,31)	Gef.	52,56	3,54	25,30

c) 3-(Carboxy-methyl-mercapto)-2-formyl-thieno(3,2-b)thiophen (XXXIV).

20,3 g (0,1 Mol) 3-Chlor-2-formyl-thieno(3,2-b)thiophen (III) 9,2 g (0,1 Mol) Thioglykolsäure werden analog der unter II/1a) gegebenen Vorschrift umgesetzt.
Aus Wasser umkristallisiert erhält man die Verbindung XXXIV in Form leicht gelb gefärbter Nadeln vom Schmelzpunkt 141-142°C.

Ausbeute: 22,7 g (88 % d. Th.)

4,270 mg Subst. 6,555 mg CO_2 1,000 mg H_2O

$C_9H_6O_3S_3$	Ber.	C 41,85	H 2,34
(258,34)	Gef.	41,90	2,62

2) Oxydation der Formylgruppe.

a) 3-(Carboxy-methyl-mercapto)-benzofuran-2-carbonsäure (XXXV).

In einem mit Intensivrührer ausgerüsteten Kolben werden 34 g (0,2 Mol) Silbernitrat in 500 ml destilliertem Wasser gelöst. Zu dieser Lösung werden unter kräftigem Rühren, um eine einheitliche Suspension von Silberoxyd zu erhalten, 15 g Aetznatron, gelöst in 100 ml Wasser, zugegeben. Die Suspension wird 10 Minuten lang gerührt. Dann werden 23,6 g (0,1 Mol) 3-(Carboxy-methyl-mercapto)-benzofuran-2-aldehyd (XXXII) hin-

zugefügt. Es kommt dabei zu einer schwach exothermen Reaktion; die Temperatur im Kolben steigt auf ca. 40°C an. Nach Abklingen dieser exothermen Reaktion wird auf dem Wasserbad unter ständigem Rühren noch 45 Minuten auf 50°C erwärmt.
Aufarbeitung: Im noch heißen Zustand wird vom festen Material abfiltriert und der Rückstand zweimal mit je 100 ml heisser, verdünnter Natronlauge gewaschen. Die vereinigten Filtrate werden auf 0° abgekühlt und vorsichtig mit verd. Salzsäure bis kongorot angesäuert. Die entstandene Dicarbonsäure fällt als flockiger Niederschlag aus. Nach halbstündigem Stehen bei 0°C wird abgesaugt. Ein längeres Verweilen des Reaktionsproduktes im sauren Medium führt zur langsamen Decarboxylierung. Der gesammelte Niederschlag wird einmal mit 100 ml Eiswasser zur Entfernung der anhängenden Salzsäure gewaschen und anschließend getrocknet. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Toluol erhält man schwach gelb gefärbte, nadelförmige Kristalle, die bei 200°C unter CO_2-Abspaltung schmelzen.

Ausbeute: 24 g (93,7 % d. Th.)

3,912 mg Subst. 7,513 mg CO_2 0,999 mg H_2O
2,612 mg Subst. 1,005 mg SO_4

$C_{11}H_8O_5S$	Ber.	C 52,34	H 3,17	S 12,72
(252,24)	Gef.	52,41	2,83	12,84

b) 3-(Carboxy-methyl-mercapto)-thionaphthen-2-carbonsäure (XXXVI).

25,2 g (0,1 Mol) 3-(Carboxy-methyl-mercapto)-thionaphthen-2-aldehyd (XXXIII) wurden analog der unter II/2a) gegebenen Vorschrift oxydiert.
Aus Wasser kann die Dicarbonsäure XXXVI nur unter großen Verlusten umkristallisiert werden. Man erhält schwach gelb gefärbte Nadeln vom Schmelzpunkt 217-219°C.

Ausbeute: 16,6 g (66 % d. Th.)

4,616 mg Subst. 8,420 mg CO_2 1,270 mg H_2O
10,089 mg Subst. 17,620 mg $BaSO_4$

$C_{11}H_8O_4S_2$	Ber.	C 49,29	H 3,01	S 23,90
(268,32)		49,78	3,08	23,98

c) 3-(Carboxy-methyl-mercapto)-2-carboxy-thieno(3,2-b)-thiophen (XXXVII).

25,8 g (0,1 Mol) 3-(Carboxy-methyl-mercapto)-2-formyl-thieno(3,2-b)thiophen (XXXIV) werden analog der unter II/2a) angegebenen Vorschrift oxydiert. Die Dicarbonsäure XXXVII konnte wegen der damit verbundenen großen Verluste nicht völlig rein dargestellt werden. Ihre gelben nadelförmigen Kristalle zersetzen sich ab 200°C.

Ausbeute (roh): 15 g (55 % d. Th.)

3) Veresterung der Dicarbonsäuren XXXV, XXXVI und XXXVII mit Diazomethan.

a) 3-(Carbomethoxy-methyl-mercapto)-benzofuran-2-carbonsäure-methylester (XXXVIII).

25,2 g (0,1 Mol) 3-(Carboxy-methyl-mercapto)-benzofuran-2-carbonsäure (XXXV) werden in 500 ml trockenem Aether eingetragen. Dazu gibt man eine ätherische Diazomethanlösung, die das Dreifache der zur Veresterung benötigten, berechneten Menge Diazomethan enthält. Nach 12-stündigem Stehen im Dunkeln ist die Veresterung der beiden Carboxylgruppen beendet. Unter Berücksichtigung aller Vorsichtsmaßregeln wird die Lösung filtriert und anschließend das Lösungsmittel zusammen mit dem unverbrauchten Diazomethan abgezogen. Es bleiben nahezu farblose Nadeln zurück, die schon einen hohen Reinheitsgrad besitzen. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol, besser Toluol, erhält man farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 61°C.

Ausbeute: 22,4 g (80 % d. Th.)

4,621 mg Subst. 9,456 mg CO_2 1,853 mg H_2O
10,024 mg Subst. 8,280 mg $BaSO_4$

$C_{13}H_{12}O_5S$	Ber.	C 55,65	H 4,29	S 11,43
(280,29)	Gef.	55,85	4,48	11,34

b) 3-(Carbomethoxy-methyl-mercapto)-thionaphthen-2-carbonsäuremethylester (XXXIX).

26,5 g (0,1 Mol) 3-(Carboxy-methyl-mercapto)-thionaphthen-2-carbonsäure werden analog der unter II/3a) gegebenen Vorschrift mit Diazomethan verestert.
Aus Methanol umkristallisiert erhält man farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 75°C.

Ausbeute: 25,5 g (86 % d. Th.)

5,299 mg Subst. 10,327 mg CO_2 1,890 mg H_2O
3,053 mg Subst. 2,100 ml J_2 0,02 n

$C_{13}H_{12}O_4S_2$	Ber.	C 52,68	H 4,09	S 21,64
(296,37)	Gef.	53,19	3,99	22,05

c) 3-(Carbomethoxy-methyl-mercapto)-2-carbomethoxy-thieno-(3,2-b)thiophen (XL).

27,4 g (0,1 Mol) 3-(Carboxy-methyl-mercapto)-2-carboxy-thieno(3,2-b)thiophen (XXXVII) werden analog der unter II/3a) erläuterten Vorschrift mit Diazomethan verestert.
Farblose Nadeln aus Methanol. Schmelzpunkt: 85°C.

Ausbeute: 27,4 g (90,5 % d. Th.)

4,433 mg Subst. 7,132 mg CO_2 1,198 mg H_2O

$C_{11}H_{10}O_4S_3$	Ber.	C 43,69	H 3,33
(302,40)	Gef.	43,91	3,02

4) Dieckmann-Ringschlüsse.

a) 3-Hydroxy-2-carbomethoxy-thieno(3,2-b)benzofuran (XLI).

Zu 200 ml einer, in einem 250 ml Dreihalskolben, der mit Rührer und Rückflußkühler mit $CaCl_2$-Trockenrohr ausgestattet ist, frisch bereiteten 2n methanolischen Natriummethylatlö-

sung, werden 28 g (0,1 Mol) 3-(Carbomethoxy-methyl-mercapto)-benzofuran-2-carbonsäuremethylester (XXXVIII) hinzugegeben. Man erhitzt auf dem Wasserbad bis zum Sieden und hält diese Temperatur unter ständigem Rühren 3-4 Stunden. Nach ca. einer Stunde tritt eine Trübung des Reaktionsgemisches auf. Das Reaktionsgemisch wird abkühlen lassen und am nächsten Tage weiter verarbeitet.

Aufarbeitung: Am darauffolgendem Tage gießt man den Kolbeninhalt in 600 ml Eiswasser und gibt verdünnte Salzsäure bis zur deutlich sauren Reaktion zu. Die Verbindung XLI fällt als flokkiger, schwach gelber Niederschlag aus. Nach einstündigem Stehen wird dieser auf einer Nutsche gesammelt, zweimal mit je 50 ml Eiswasser gewaschen und anschließend getrocknet. Mehrere Male aus Alkohol umkristallisiert zeigt das 3-Hydroxy-2-carbomethoxy-thieno(3,2-b)benzofuran (XLI), das in Form farbloser, nadelförmiger Kristalle anfällt, einen Schmelzpunkt von 172°C. $FeCl_3$-Reaktion in Methanol: Rotviolett.

Ausbeute: 22,8 g (92 % d. Th.)

4,122 mg Subst. 8,179 mg CO_2 1,295 mg H_2O

$C_{12}H_8O_4S$	Ber.	C 58,13	H 3,23
(248,20)	Gef.	58,13	3,59

b) 3-Hydroxy-2-carbomethoxy-thieno(3,2-b)thionaphthen (XLII).

Analog der unter II/4a) genannten Vorschrift werden 29,6 g (0,1 Mol) 3-Carbomethoxy-methyl-mercapto)-thionaphthen-2-carbonsäuremethylester (XXXIX) der Ringschlußreaktion unterworfen. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methanol erhält man farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 150°C. $FeCl_3$-Reaktion in Methanol: Grün.

Ausbeute: 24,3 g (92 % d. Th.)

4,048 mg Subst. 8,131 mg CO_2 1,196 mg H_2O
2,815 mg Subst. 2,095 ml J_2 0,02 n

$C_{12}H_8O_3S_2$	Ber.	C 54,53	H 3,05	S 24,26
(264,33)	Gef.	54,82	3,30	23,86

c) 3-Hydroxy-2-carbomethoxy-thieno(3,2-b:4,5-b')dithiophen (XLIII).

30,2 g (0,1 Mol) 3-(Carbomethoxy-methyl-mercapto)-2-carbomethoxy-thieno(3,2-b)thiophen (XL) werden analog der unter II/4a) gegebenen Vorschrift ringgeschlossen.
Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol erhält man farblose Prismen vom Schmelzpunkt 160°C. $FeCl_3$-Reaktion in Methanol: Braun.

Ausbeute: 24,8 g (91 % d. Th.)

4,779 mg Subst. 7,856 mg CO_2 1,048 mg H_2O

$C_{10}H_6O_3S_3$	Ber.	C 44,47	H 2,24
(270,36)	Gef.	44,69	2,45

5) Verseifung und Decarboxylierung der 3-Hydroxy-2-carbonsäuremethylester XLI, XLII, XLIII.

a) 3-Hydroxy-thieno(3,2-b)benzofuran (XLIV).

24,8 g (0,1 Mol) 3-Hydroxy-2-carbomethoxy-thieno(3,2-b)benzofuran (XLI) werden in 500 ml 2n Natronlauge eingetragen und 4 Stunden am Rückfluß gekocht. Dabei tritt nicht nur Verseifung, sondern zum Teil schon Decarboxylierung der 3-Hydroxy-2-carbonsäure ein. Wegen der leichten Oxydierbarkeit (Rotfärbung des Reaktionsgemisches) des entstehenden 3-Hydroxy-thieno(3,2-b)benzofurans (XLIV) ist es erforderlich unter einer Stickstoffatmosphäre zu verseifen.
Aufarbeitung: Der Kolbeninhalt wird nach dem Erkalten in 500 ml Eiswasser gegossen und vorsichtig mit verd. Salzsäure bis kongorot angesäuert. Nach 3-4stündigem Stehen bei 3-5°C (Kühlschrank) unter einer Stickstoffatmosphäre wird der Niederschlag auf einer Nutsche gesammelt und zweimal mit je 100 ml Eiswasser gewaschen. Aus Wasser umkristallisiert zeigen die farblosen Nadeln einen Schmelzpunkt von 133°C. $FeCl_3$-Reaktion in Methanol: Dunkelgrün.

Ausbeute: 17,7 g (93 % d. Th.)

4,727 mg Subst. 10,901 mg CO_2 1,369 mg H_2O
10,265 mg Subst. 12,500 mg $BaSO_4$

$C_{10}H_6O_2S$	Ber.	C 63,20	H 3,16	S 16,85
(190,22)	Gef.	62,94	3,24	16,73

b) 3-Hydroxy-thieno(3,2-b)thionaphthen (XLV).

26,4 g (0,1 Mol) 3-Hydroxy-2-carbomethoxy-thieno(3,2-b)-thionaphthen (XLII) werden analog der unter II/5a) gegebenen Vorschrift verseift.
Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Wasser erhält man nadelförmige, farblose Kristalle, die unter schwacher Rotfärbung bei 160°C schmelzen. $FeCl_3$-Reaktion in Methanol: Schwach rot.

Ausbeute: 18,4 g (89 % d. Th.)

4,435 mg Subst. 9,478 mg CO_2 1,097 mg H_2O
2,073 mg Subst. 1,915 ml J_2 0,02 n

$C_{10}H_6OS_2$	Ber.	C 58,22	H 2,94	S 29,65
(206,29)	Gef.	58,32	2,76	29,62

c) 3-Hydroxy-thieno(3,2-b:4,5-b')dithiophen (XLVI).

27 g (0,1 Mol) 3-Hydroxy-2-carbomethoxy-thieno(3,2-b:4,5-b')-dithiophen (XLIII) werden analog der unter II/5a) gegebenen Vorschrift verseift.
Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Wasser erhält man farblose Nadeln, die sich ab 145°C unter Braunrotfärbung langsam zersetzen. $FeCl_3$-Reaktion in Methanol: Braun (sehr schwach).

Ausbeute: 20,4 g (98 % d. Th.)

2,935 mg Subst. 4,849 mg CO_2 0,607 mg H_2O

$C_6H_4OS_3$	Ber.	C 45,26	H 1,90
(212,32)	Gef.	45,09	2,21

7) Oxydation der 3-Hydroxy-Verbindungen XLIV, XLV und XLVI zu den entsprechenden indigoiden Farbstoffen LVIII, LVIX, LX.

a) Benzofuro-(3,2-b)-thiophenindigo (LVIII).

500 mg 3-Hydroxy-thieno(3,2-b)benzofuran (XLIV) (0,0028 Mol) werden zu einer Lösung von 1,8 g Kaliumferricyanid in 50 ml Wasser gegeben und kurz zum Sieden erhitzt. Es bildet sich ein tief dunkelroter Niederschlag, der sich nur zögernd absetzt und schwer filtrierbar ist.

b) Thionaphtheno-(3,2-b)-thiophenindigo (LVIX).

580 mg (0,0028 Mol) 3-Hydroxy-thieno(3,2-b)thionaphthen werden unter den oben genannten Bedingungen oxydiert. Man erhält einen dunkelroten, schwer filtrierbaren Farbstoff.

c) Thieno(3,2-b)thiopheno-(3,2-b)-thiophenindigo (LX).

600 mg (0,0028 Mol) 3-Hydroxy-thieno(3,2-b:4,5-b)dithiophen (XLVI) werden unter den unter II/7a) genannten Bedingungen oxydiert. Man erhält einen rot-violetten Farbkörper, der so feinkristallin anfällt, daß er sich erst nach mehrtägigem Stehen absetzt und schwer filtrierbar ist.

7a) Reduktion der 3-Hydroxy-Verbindungen XLIV, XLV und XLVI zu den entsprechenden Grundkörpern.

a) Reduktion des 3-Hydroxy-thieno(3,2-b)benzofurans (XLIV).

475 mg (0,0025 Mol) 3-Hydroxy-thieno(3,2-b)benzofuran (XLIV) werden in 25 ml Methanol und 4,5 ml 2 n Natronlauge gelöst. Dazu wird eine Lösung von 0,5 g $NaBH_4$ in 5 ml Methanol und 1,5 ml 2 n Natronlauge gegeben. Nach einstündigem Stehen bei Raumtemperatur wird auf dem siedenden Wasserbad 12 Stunden erhitzt. Danach wird abgekühlt und der größte Teil des Methanols im Wasserstrahlvakuum abgezogen. Anschließend wird mit verd. Schwefelsäure neutralisiert und mit Methylenchlorid ausgeschüttelt. Das Lösungsmittel wird abgezogen und anschließend aus wässriger, schwefelsaurer Lösung wasserdampfdestilliert. Das so erhaltene Thieno(3,2-b)benzofuran (IX) (siehe I/5)) scheidet sich als farbloses Oel in der Vorlage

ab, wo es alsbald zu farblosen Kristallen erstarrt. Schmelzpunkt: 64°C. Ein Mischschmelzpunkt mit dem unter I/5) beschriebenen Produkt ergibt keine Schmelzpunktsdepression.

b) Reduktion des 3-Hydroxy-thieno(3,2-b)thionaphthens (XLV).

520 mg (0,0025 Mol) 3-Hydroxy-thieno(3,2-b)thionaphthen (XLV) werden analog der obenstehenden Vorschrift reduziert. Das Reaktionsprodukt Thieno(3,2-b)thionaphthen (XII) (siehe I/5)) entspricht der bereits im Kapitel I beschriebenen Verbindung XII. Smp.: 82,5°C.

c) Reduktion des 3-Hydroxy-thieno(3,2-b:4,5-b')dithiophens (XLVI).

530 mg (0,0025 Mol) 3-Hydroxy-thieno(3,2-b:4,5-b')dithiophen (XLVI) werden gemäß der oben gegebenen Vorschrift behandelt. Man erhält ein bei 63°C schmelzendes Produkt, das sich mit dem bereits bekannten Thieno(3,2-b:4,5-b')dithiophen[25] als identisch erweist.

8) Darstellung der 3-Chlor-2-aldehyde aus den 3-Hydroxy-Verbindungen XLIV, XLV und XLVI.

a) 3-Chlor-2-formyl-thieno(3,2-b)benzofuran (XLVII).

In einem 250 ml Dreihalskolben, der mit Rührer, Tropftrichter, Rückflußkühler und Trockenrohr versehen ist, werden 150 ml Dimethylformamid auf 5°C abgekühlt. Unter Kühlung und Rühren werden dann in einem Zeitraum von 20-25 Minuten 11,5 g (0,075 Mol) frisch destilliertes Phosphoroxychlorid zugetropft. Dabei darf die Temperatur im Reaktionsgefäß nicht über 10°C ansteigen. Nach Beendigung des Zutropfens wird noch ca. 20 Minuten weitergerührt. Anschliepend gibt man 9,5 g (0,05 Mol) 3-Hydroxy-theno(3,2-b)benzofuran (XLIV) in Anteilen von 1-2 g, über einen Zeitraum von 10-15 Minuten verteilt, bei Raumtemperatur zu. Die Reaktion ist schwach exotherm. Nach Abklingen dieser schwach exothermen Reaktion erwärmt man das Reaktions-

gemisch langsam (in ca. einer Stunde) auf 60-70°C und hält diese Temperatur, unter ständigem Rühren, bis die Färbung des Kolbeninhaltes von gelb nach gelb-grün wechselt (Dauer ca. 2-3 Stunden). Danach wird abkühlen lassen und aufgearbeitet. Aufarbeitung: Man gießt das Reaktionsgemisch langsam unter Rühren in 1,5 Ltr. Eiswasser. Das 3-Chlor-2-formyl-thieno-(3,2-b)benzofuran (XLVII) fällt in Form schmutzig-gelber Flocken aus. Nach zweistündigem Stehen wird der Niederschlag auf einer Nutsche gesammelt und dreimal mit je 100 ml Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen im Vakuumexsiccator über P_2O_5 wird das Rohprodukt im Hochvakuum bei 100°C/0,01 mm Hg sublimiert. Nach dreimaligem Sublimieren erhält man farblose Nadeln, die zwischen 160°C und 161°C schmelzen.

Ausbeute: 9,5 g (80 % d. Th.)

4,540 mg Subst. 9,283 mg CO_2 0,983 mg H_2O
4,036 mg Subst. 1,745 ml J_2 0,02 n

$C_{11}H_5O_2SCl$	Ber.	C 55,81	H 2,14	S 13,56
(236,68)	Gef.	55,80	2,42	13,86

b) 3-Chlor-2-formyl-thieno(3,2-b)thionaphthen (XLVIII).

10,3 g (0,05 Mol) 3-Hydroxy-thieno(3,2-b)thionaphthen (XLV) werden wie oben beschrieben der Chloraldehydsynthese unterworfen. Die Aufarbeitung erfolgt ebenfalls analog der obenstehenden Vorschrift. Die Sublimation im Hochvakuum bei 130°C/0,01 mm Hg liefert farblose Nadeln die zwischen 183°C und 184°C schmelzen.

Ausbeute: 9,9 g (79 % d. Th.)

4,372 mg Subst. 8,410 mg CO_2 0,837 mg H_2O
3,167 mg Subst. 2,550 ml J_2 0,02 n

$C_{11}H_5OS_2Cl$	Ber.	C 52,26	H 2,00	S 25,37
(252,74)	Gef.	52,50	2,14	25,81

c) 3-Chlor-2-formyl-thieno(3,2-b:4,5-b')dithiophen (XLIX).

10,6 g (0,05 Mol) 3-Hydroxy-thieno(3,2-b:4,5-b')dithiophen

(XLVI) werden wie oben der Chloraldehydsynthese unterworfen. Die Aufarbeitung erfolgt ebenfalls analog.
Die Sublimation des Rohproduktes im Hochvakuum bei 160°C/0,01 mm Hg liefert schwach gelb gefärbte Nadeln die zwischen 198°C und 199°C schmelzen.

Ausbeute: 10,9 g (83 % d. Th.)

4,399 mg Subst. 6,764 mg CO_2 0,578 mg H_2O
2,881 mg Subst. 3,340 ml J_2 0,02 n

$C_9H_3S_3OCl$	Ber.	C 41,75	H 1,17	S 37,16
(258,77)	Gef.	41,82	1,48	37,11

10) Ringschluß mit Thioglykolsäuremethylester.

a) 2-Carbomethoxy-thieno(3,2-b)-benzofuro(4,5-b)thiophen (L).

3,2 g (0,03 Mol) Thioglykolsäuremethylester werden mit 15 ml abs. Methanol vermischt und zu 150 ml einer frisch bereiteten 2n Natriummethylatlösung unter Kühlung und Rühren zugetropft. Man rührt noch 20 Minuten weiter und gibt dann 4,7 g (0,02 Mol) 3-Chlor-2-formyl-thieno(3,2-b)benzofuran (XLVII) dazu. Nunmehr wird, unter ständigem Rühren die Temperatur im Reaktionsgefäß auf 40-45°C erhöht und drei Stunden beibehalten. Das tief gelb bis braun gefärbte Reaktionsgemisch wird nach dieser Zeit abkühlen und über Nacht stehen gelassen.
Aufarbeitung: 1 Ltr. Eiswasser wird mit 10 ml Eisessig versetzt und der Kolbeninhalt langsam, unter Rühren, hinzugegeben. Das in gelb-braunen Flocken ausfallende Reaktionsprodukt wird auf einer Nutsche gesammelt, dreimal mit je 100 ml Wasser gewaschen, und im Vakuumexsiccator über P_2O_5 getrocknet. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methylalkohol kann das Ringschlußprodukt L in Form farbloser, bei 195°C schmelzender, Nadeln erhalten werden.

Ausbeute: 5 g (87 % d. Th.)

4,270 mg Subst. 9,170 mg CO_2 1,124 mg H_2O
3,391 mg Subst. 2,350 ml J_2 0,02 n

$C_{14}H_8O_3S_2$	Ber.	C 58,32	H 2,78	S 22,25
(288,35)	Gef.	58,61	2,94	22,22

b) 2-Carbomethoxy-thieno(3,2-b:5,4-b':5',4'-b")trithiophen (LI).

5,18 g (0,02 Mol) 3-Chlor-2-formyl-thieno(3,2-b:4,5-b')dithiophen (XLIX) werden wie oben mit 3,2 g (0,03 Mol) Thioglykolsäuremethylester umgesetzt. Das Ringschlußprodukt LI läßt sich aus gängigen Lösungsmitteln teils nicht oder nur mit sehr großen Verlusten umkristallisieren, wobei auch kein völlig reines Produkt erhalten werden kann. Es wird daher sofort weiter verarbeitet.

Ausbeute: 5,2 g (roh) (84 % d.Th.)

$C_{12}H_6O_2S_4$
(312,39)

11) Verseifung der Ester L und LI.

a) 2-Carboxy-thieno(3,2-b)-benzofuro(4,5-b')thiophen (LII).

2,9 g (0,01 Mol) des Esters L werden in 150 ml 5%-ige, methanolische Kalilauge eingebracht und 4 Stunden am Rückfluß gekocht. Anschließend wird der größte Teil des Methanols (ca. 100 ml) abdestilliert.
Aufarbeitung: Der Kolbeninhalt wird abgekühlt, in 200 ml Wasser gegossen und mit verd. Salzsäure bis kongorot angesäuert. Man läßt das angesäuerte Reaktionsprodukt, am besten unter Rühren, noch eine Stunde stehen. Anschließend wird abgesaugt und dreimal mit je 50 ml Eiswasser gewaschen. Die Säure LII läßt sich aus gängigen Lösungsmitteln nicht rein erhalten. Durch mehrmalige Sublimation im Hochvakuum bei 195°C/0,01 mm Hg gelingt es sie in Form schwach gelb gefärbter Stäbchen, die über 300°C schmelzen, rein darzustellen.

Ausbeute: 2,6 g (95 % d. Th.)

4,916 mg Subst. 10,240 mg CO_2 0,911 mg H_2O
3,242 mg Subst. 2,350 ml J_2 0,02 n

$C_{13}H_6O_3S_2$	Ber.	C 56,91	H 2,20	S 23,33
(274,31)	Gef.	56,82	2,07	23,24

b) 2-Carboxy-thieno(3,2-b:5,4-b':5',4'-b")trithiophen (LIII).

3,1 g (0,01 Mol) des Esters LI werden wie unter II/11a) beschrieben, verseift. Für die Reindarstellung der Carbonsäure LIII gilt das Gleiche wie oben für die Säure LII erwähnt, mit der Einschränkung, daß beim Versuch der Sublimation durch auftretende Zersetzungserscheinungen kein reines Produkt erhalten wird. Die Verbindung LIII wird sofort weiterverarbeitet.

Ausbeute: 2,3 g (roh) (77 % d. Th.)

$C_{11}H_4O_2S_4$
(297,37)

12) Darstellung der Grundkörper.

a) Thieno(3,2-b)-benzofuro(4,5-b')thiophen (LIV).

2g (0,073 Mol) 2-Carboxy-thieno(3,2-b)-benzofuro(4,5-b')thiophen (LII) werden in 30 ml Chinolin gelöst und 2 g Kupferpulver zugegeben. Anschließend wird 2 Stunden auf 200°C erhitzt. Ab 140°C tritt bereits CO_2-Entwicklung ein. Nach Beendigung der Gasentwicklung wird abgekühlt, das Reaktionsgemisch in 100 ml Wasser gegossen und mit 30 ml konz. Schwefelsäure versetzt. Der Niederschlag enthält neben dem Reaktionsprodukt noch Kupferpulver. Letzteres wird nicht abgetrennt, sondern zusammen mit dem Reaktionsprodukt auf einer Nutsche gesammelt. Nach dreimaligem Waschen mit je 100 ml Wasser wird das Cu-Pulver enthaltende Gemenge im Vakuumexsiccator über $CaCl_2$ getrocknet und anschließend der Sublimation im Hochvakuum bei 85°C/0,01 mm Hg unterworfen. Das so erhaltene, schon sehr reine Thieno(3,2-b)-benzofuro(4,5-b')thiophen (LIV), wird noch einmal aus Petroläther umkristallisiert. Die farblosen, stäbchenförmigen Kristalle zeigen einen Schmelzpunkt von 109°C.

Ausbeute: 1,46 g (87 % d. Th.)

4,208 mg Subst. 9,652 mg CO_2 1,102 mg H_2O
3,586 mg Subst. 3,150 ml J_2 0,02 n

$C_{12}H_6OS_2$	Ber.	C 62,58	H 2,63	S 27,86
(230,30)	Gef.	62,60	2,93	28,16

b) Thieno(3,2-b:5,4-b':5',4'-b'')trithiophen (LV).

2,3 g (0,0077 Mol) der Carbonsäure LIII werden wie oben behandelt. Das Umkristallisieren erfolgt aus Methylcyclohexan. Der Grundkörper LV kristallisiert in Form gelber Prismen, die bei 197°C schmelzen.

Ausbeute: 1,85 g (94,3 % d, Th., bzw. 44 % d. Th. bezogen auf LI)

4,521 mg Subst. 7,944 mg CO_2 0,666 mg H_2O
2,703 mg Subst. 4,300 ml J_2 0,02 n

$C_{10}H_4S_4$	Ber.	C 47,60	H 1,60	S 50,82
(252,39)	Gef.	47,95	1,64	51,00

14) Umsetzungen mit Phenacylmercaptan.

a) 2-Benzoyl-thieno(3,2-b)-benzofuro(4,5-b')thiophen (LVI).

In einem 100 ml Dreihalskolben, der mit Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler mit $CaCl_2$-Trockenrohr versehen ist, werden 50 ml einer 1n methanolischen Natriummethylatlösung frisch bereitet. Zu dieser Lösung werden bei Raumtemperatur unter ständigem Rühren 760 mg (0,005 Mol) Phenacylmercaptan, gelöst in 10 ml abs. Methanol, zugetropft. Anschließend wird noch 20 Minuten gerührt. Danach werden 1,18 g (0,005 Mol) 3-Chlor-2-formyl-thieno(3,2-b)benzofuran (XLVII) zugegeben und das Ganze auf 40-45°C erwärmt. Sofort nach Anspringen der Reaktion kommt es zur teilweisen Ausfällung des orangefarbenen Reaktionsproduktes.
Aufarbeitung: Man läßt abkühlen und gießt anschließend den Kolbeninhalt in 400 ml Eiswasser. Das überschüssige Alkali

wird durch Zugabe von einigen Tropfen verd. Salzsäure neutralisiert. Der orange-farbene Niederschlag wird auf einer Nutsche gesammelt, dreimal mit je 50 ml Wasser gewaschen und anschließend im Vakuumexsiccator über $CaCl_2$ getrocknet. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Toluol erhält man orangefarbene Blättchen, die zwischen 222°C und 223°C schmelzen.

Ausbeute: 1,45 g (85 % d. Th.)

3,968 mg Subst. 9,928 mg CO_2 1,182 mg H_2O
2,080 mg Subst. 1,255 ml J_2 0,02 n

$C_{19}H_{10}O_2S_2$	Ber.	C 68,26	H 3,02	S 19,18
(334,13)	Gef.	68,28	3,33	19,50

b) 2-Benzoyl-thieno(3,2-b)-thionaphtheno(4,5-b')thiophen (LVII)

1,26 g (0,005 Mol) 3-Chlor-2-formyl-thieno(3,2-b)thionaphthen (XLVIII) werden wie oben mit 760 mg Phenacylmercaptan umgesetzt. Dabei kommt es sofort nach Anspringen der Reaktion zur teilweisen Ausfällung des gelben Reaktionsproduktes LVII. Mehrmals aus Toluol umkristallisiert, erhält man das 2-Benzoyl-thieno(3,2-b)-thionaphtheno(4,5-b')thiophen in Form gelber Nadeln, die zwischen 262°C und 263°C schmelzen.

Ausbeute: 1,5 g (86 % d. Th.)

4,530 mg Subst. 10,813 mg CO_2 1,170 mg H_2O
0,696 mg Subst. 0,600 ml J_2 0,02 n

$C_{19}H_{10}OS_3$	Ber.	C 65,12	H 2,88	S 27,45
(350,47)	Gef.	65,13	2,89	27,64

III. Darstellung hetero-aromatischer 3-Amino-2-carbonsäure-methylester.

1) Umsetzungen mit Hydroxylaminhydrochlorid.

a) 3-(Carboxy-methyl-mercapto)-benzofuran-2-aldehydoxim (LXI).

Zu einer Lösung von 4,15 g (0,06 Mol) Hydroxylaminhydrochlorid und 4,15 g (0,03 Mol) Pottasche in 25 ml Wasser werden 9,5g

(0,04 Mol) 3-(Carboxy-methyl-mercapto)-benzofuran-2-aldehyd (XXXII), gelöst in 150 ml Methanol, zugetropft. Anschließend wird auf dem Wasserbad, unter Rühren, noch 2 Stunden auf 60°C erwärmt.
Aufarbeitung: Noch im heißen Zustand wird vom ausgefallenen KCl abfiltriert und anschließend das Methanol im Vakuum abgezogen. Den so erhaltenen Kristallbrei sammelt man auf einer Nutsche, wäscht dreimal mit je 50 ml Eiswasser und trocknet anschließend im Vakuumexsiccator über P_2O_5. Mehrere Male aus Toluol umkristallisiert, zeigt die Verbindung LXI, die in Form farbloser Nadeln anfällt, einen Schmelzpunkt von 165°C.

Ausbeute: 9,8 g (97 % d. Th.)

4,057 mg Subst. 7,816 mg CO_2 1,419 mg H_2O
4,380 mg Subst. 0,224 ccm N_2 26°C 727 mm Hg
3,307 mg Subst. 1,325 ml J_2 0,02 n

$C_{11}H_9O_4NS$	Ber.	C 52,57	H 3,61	N 5,57	S 12,76
(251,27)	Gef.	52,58	3,91	5,58	12,85

b) 3-(Carboxy-methyl-mercapto)-thionaphthen-2-aldehydoxim (LXII).

10,1 g (0,04 Mol) 3-(Carboxy-methyl-mercapto)-thionaphthen-2-aldehyd (XXXIII) werden analog den oben unter III/1a) gegebenen Bedingungen oximiert.
Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Toluol erhält man die Verbindung LXII als schwach gelb gefärbte Blättchen, die bei 184°C schmelzen.

Ausbeute: 10,2 g (95 % d. Th.)

4,396 mg Subst. 8,000 mg CO_2 1,330 mg H_2O
4,184 mg Subst. 0,208 ccm N_2 26°C 724 mm Hg

$C_{11}H_9O_3S_2N$	Ber.	C 49,42	H 3,40	N 5,24
(267,33)	Gef.	49,65	3,39	5,40

2) Ueberführung der Aldoxime LXI und LXII in die entsprechenden Nitrile LXIII und LXIV.

a) 3-(Carboxy-methyl-mercapto)-2-cyano-benzofuran (LXIII).

9,0 g (0,036 Mol) 3-(Carboxy-methyl-mercapto)-benzofuran-2-aldehydoxim (LXI) werden in 40 g Essigsäureanhydrid eingetragen und 4 Stunden am Rückfluß gekocht. Das Reaktionsgemisch färbt sich dabei tief braun.
Aufarbeitung: Nach dem Abkühlen werden zu dem Kolbeninhalt 10 ml Eisessig zugegeben und das Ganze gut durchgerührt. Anschließend wird in 150 ml Wasser gegossen. Nach ca. 6-7 -stündigem Rühren bei Raumtemperatur ist das Nitril LXIII in Form brauner Flocken ausgefallen und kann auf einer Nutsche gesammelt werden. Man wäscht noch dreimal mit je 50 ml Eiswasser nach und trocknet anschließend über $CaCl_2$ im Vakuumexsiccator. Das Nitril LXIII läßt sich durch Umkristallisieren aus gängigen Lösungsmitteln nicht rein erhalten, es wird daher in dieser Form weiterverarbeitet.

Ausbeute: 7,1 g (84 % d. Th.)

b) 3-(Carboxy-methyl-mercapto)-2-cyano-thionaphthen (LXIV).

9,6 g (0,036 Mol) 3-(Carboxy-methyl-mercapto)-thionaphthen-2-aldehydoxim (LXII) werden analog der oben unter III/2a) gegebenen Vorschrift umgesetzt.
Das 3-(Carboxy-methyl-mercapto)-2-cyano-thionaphthen (LXIV) läßt sich durch Imkristallisieren aus gängigen Lösungsmitteln nicht rein erhalten, es wird daher in dieser Form sofort weiterverarbeitet.

Ausbeute: 7,3 g (81 % d. Th.)

3) Veresterung der freien Carboxylgruppe mittels Diazomethan.

a) 3-(Carbomethoxy-methyl-mercapto)-2-cyano-benzofuran (LXV).

5,35 g (0,023 Mol) 3-(Carboxy-methyl-mercapto)-2-cyano-benzofuran (LXIII) werden in 200 ml trockenen Aether eingebrahht und mit einer aetherischen Diazomethanlösung, die das Dreifache der benötigten Diazomethanmenge, also 2,9 g, enthält, versetzt. Nach 12-stündigem Stehen im Dunkeln ist die Veresterung been-

det.
Aufarbeitung: Unter Aufbietung der nötigen Sorgfalt wird die ätherische Lösung filtriert und anschließend der Aether mitsamt dem nicht umgesetzten Diazomethan abgedampft. Zurück bleiben gelbe Flocken, die sich auch durch mehrfaches Umkristallisieren aus Methylcyclohexan, Toluol etc. nicht völlig rein erhalten lassen. Sie werden daher in dieser Form weiterverarbeitet.

Ausbeute: 5,35 g (94 % d. Th.)

b) 3-(Carbomethoxy-methyl-mercapto)-2-cyano-thionaphthen. (LXVI).

5,7 g (0,023 Mol) 3-(Carboxy-methyl-mercapto)-2-cyano-thionaphthen (LXIV) werden analog III/3a) mit Diazomethan verestert.
Das 3-(Carbomethoxy-methyl-mercapto)-2-cyano-thionaphthen (LXVI) läßt sich durch Umkristallisieren aus Methylcyclohexan (unter Zugabe von etwas Silicagel) rein erhalten. Man erhält es in Form gelber Blättchen, die bei 103°C schmelzen.

Ausbeute: 5,2 g (86 % d. Th.)

4,361 mg Subst. 8,737 mg CO_2 1,356 mg H_2O
4,548 mg Subst. 0,224 ccm N_2 25°C 741 mm Hg

$C_{12}H_9O_2NS_2$	Ber.	C 54,74	H 3,45	N 5,33
(263,34)	Gef.	54,68	3,48	5,50

4) Dieckmann-Ringschluß.

a) 3-Amino-2-carbomethoxy-thieno(3,2-b)benzofuran (LXVII).

In einem 250 ml Dreihalskolben. der mit Rührer, Rückflußkühler und Trockenrohr versehen ist, werden 150 ml einer 2n methanolischen Natriummethylatlösung frisch bereitet. Zu dieser Lösung fügt man 4,9 g (0,02 Mol) 3-(Carbomethoxy-methyl-mercapto)-2-cyano-benzofuran (LXV) hinzu. Man erhitzt nun auf dem Wasserbad bis zum Sieden und hält diese Temperatur unter

ständigem Rühren 4-5 Stunden. In diesem Zeitraum nimmt das Reaktionsgemisch langsam eine braune Färbung an. Der Kolbeninhalt wird abkühlen lassen und am darauffolgendem Tage weiterverarbeitet.

Aufarbeitung: Man gießt den Kolbeninhalt in 500 ml, mit 10 g Natriumacetat versetztes, Eiswasser und gibt langsam verd. Salzsäure bis zum Neutralpunkt zu. Das 3-Amino-2-carbomethoxy-thieno(3,2-b)benzofuran (LXVII) fällt dabei in Form tief braun gefärbter Flocken aus. Letztere werden auf einer Nutsche gesammelt, einmal mit 50 ml Eiswasser gewaschen und anschliessend im Vakuumexsiccator über P_2O_5 getrocknet. Die so getrocknete Verbindung LXVII wird der Sublimation im Hochvakuum bei 70°C/0,01 mm Hg unterworfen. Nach dreimaliger Sublimation, zeigen die so erhaltenen farblosen Stäbchen einen Schmelzpunkt von 105°C - 110°C.

Ausbeute: 3,9 g (79 % d. Th.)

4,971 mg Subst. 10,639 mg CO_2 1,648 mg H_2O
3,109 mg Subst. 0,167 ccm N_2 27°C 735 mm Hg
3,737 mg Subst. 1,550 ml J_2 0,02 n

$C_{12}H_9O_3NS$	Ber.	C 58,30	H 3,67	N 5,67	S 12,97
(247,26)	Gef.	58,41	3,71	5,91	13,30

b) 3-Amino-2-carbomethoxy-thieno(3,2-b)thionaphthen (LXVIII).

5,0 g (0,019 Mol) 3-(Carbomethoxy-methyl-mercapto)-2-cyano-thionaphthen (LXVI) werden analog der unter III/4a) gegebenen Vorschrift ringgeschlossen und aufgearbeitet.
Nach mehrmaliger Sublimation im Hochvakuum bei 120°C/0,05 mm Hg zeigen die erhaltenen farblosen Stäbchen einen Schmelzbereich zwischen 165°C und 170°C unter Braunfärbung.

Ausbeute: 3,7 g (73 % d. Th.)

4,589 mg Subst. 9,235 mg CO_2 1,408 mg H_2O
4,379 mg Subst. 0,215 ccm N_2 26°C 724 mm Hg

$C_{12}H_9NS_2$	Ber.	C 54,74	H 3,45	N 5,33
(263,34)	Gef.	55,03	3,62	5,34

IV. Versuche weiterer Chloraldehydsynthesen.

1) Umsetzungen mit 2-Chlor-dihydroresorcin.

a) 2-Chlor-dihydroresorcin (LXIX).

112 g (1 Mol) Dihydroresorcin werden in 400 ml trockenem Chloroform gelöst. Unter kräftigem Rühren tropft man 162 g (96 ml) Sulfurylchlorid so zu, daß sich im Reaktionsgefäß eine Temperatur von 40°C einstellt. Nach ca. 40 Minuten ist das Eintropfen beendet. Es bildet sich von Beginn der Reaktion an ein immer dichter werdender Niederschlag von 2-Chlor-dihydroresorcin (LXIX). Das Ende der Reaktion ist ereicht, wenn keine Gasentwicklung mehr im Reaktionsgefäß zu beobachten ist. Von diesem Zeitpunkt an wird noch 2 Stunden bei Raumtemperatur nachgerührt. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht bei 0-3°C (Kühlschrank) aufbewahrt. Am folgendem Tag wird das ausgefallene Chlor-dihydroresorcin abgesaugt, mit viel Eiswasser gewaschen und anschließen aus siedendem Wasser zweimal umkristallisiert. Die so erhaltenen farblosen Blättchen zeigen einen Schmelzpunkt von 207°C. $FeCl_3$-Reaktion in Methanol: Grün.

Ausbeute: 120 g (82 % d. Th.)

4,607 mg Subst. 8,351 mg CO_2 2,025 mg H_2O

$C_6H_7O_2Cl$	Ber.	C 49,36	H 4,80
(146,57)	Gef.	49,47	4,91

b) 7-Oxo-2-amino-4,5,6,7-tetrahydro-benzthiazol (LXX).

7,6 g (0,1 Mol) Thioharnstoff werden zusammen mit 14,7 g (0,1 Mol) 2-Chlor-dihydroresorcin in 125 ml abs. Methanol gelöst und 6 Stunden auf dem Wasserbad unter Feuchtigkeitsausschluß zum Sieden erhitzt. Anschließend wird der größte Teil des Methanols abgezogen. Der restliche Kolbeninhalt wird in 100 ml Wasser gegossen und mit 2n Natronlauge neutralisiert. Die so erhaltenen gelben Flocken werden auf einer Nutsche gesammelt, einmal mit 50 ml Wasser gewaschen und

anschließend über $CaCl_2$ im Vakuumexsiccator getrocknet. Mehrmals aus Methanol umkristallisiert, zeigen die gelben stäbchenförmigen Kristalle keinen exakten Schmelzpunkt, sondern beginnen sich ab 255°C langsam zu zersetzen. $FeCl_3$-Reaktion in Methanol: Braun.

Ausbeute: 13,8 g (82 % d. Th.)

4,883 mg Subst. 8,936 mg CO_2 2,017 mg H_2O
3,076 mg Subst. 0,482 ccm N_2 26°C 719 mm Hg
6,812 mg Subst. 9,420 mg $BaSO_4$

$C_7H_9ON_2S$	Ber.	C 49,98	H 4,80	N 16,66	S 19,07
(168,22)	Gef.	49,94	4,62	16,92	18,99

c) 7-Oxo-2-acetamino-4,5,6,7-tetrahydro-benzthiazol (LXXI).

4,2 g (0,025 Mol) 7-Oxo-2-amino-4,5,6,7-tetrahydro-benzthiazol (LXX) werden in 30 ml Pyridin gelöst und vorsichtig unter Rühren und Kühlen mit Wasser 2 g (0,026 Mol) Acetylchlorid zugetropft. Nach Beendigung der Acetylchloridzugabe wird die Kühlung entfernt und noch 20 Minuten bei 40°C nachgerührt. Aufarbeitung: Das Reaktionsgemisch wird in Wasser gegossen und die anfallenden hellgelben Flocken auf einer Nutsche gesammelt. Nach zweimaligem Waschen mit je 30 ml Wasser wird getrocknet und anschließend aus Methanol dreimal umkristallisiert. Die Verbindung LXXI kristallisiert in Form hellgelber Nadeln, die zwischen 264°C und 267°C unter Zersetzung schmelzen. $FeCl_3$-Reaktion in Methanol: Rotbraun.

Ausbeute: 3,9 g (74 % d. Th.)

4,620 mg Subst. 8,739 mg CO_2 1,945 mg H_2O
3,020 mg Subst. 0,381 ccm N_2 26°C 719 mm Hg
9,779 mg Subst. 10,830 mg $BaSO_4$

$C_9H_{10}O_2N_2S$	Ber.	C 51,42	H 4,76	N 13,33	S 15,26
(210,24)	Gef.	51,62	4,71	13,63	15,21

2) Umsetzung von o-Amino-thiophenol mit 2-Chlor-dihydroresorcin .

a) 4-Oxo-1,2,3,4-tetrahydro-phenthiazin (LXXII).

In einem 100 ml Dreihalskolben, der mit Tropftrichter und Rührer versehen ist, werden 14,7 g (0,1 Mol) 2-Chlor-dihydroresorcin (LXIX) in 15,8 g (0,2 Mol) Pyridin gelöst. Anschliessend werden unter ständigem Rühren 12,5 g (0,1 Mol) o-Aminothiophenol bei Raumtemperatur dieser Lösung zugetropft. Die Reaktion ist schwach exotherm, die Temperatur im Kolbeninnern steigt jedoch nicht über 35°C an. Nach Abklingen dieser schwach exothermen Reaktion erwärmt macn auf dem Wasserbad auf 40°C und erhält diese Temperatur unter ständigem Rühren 2 Stunden aufrecht.

Aufarbeitung: Nach dem Abkühlen wird der orangefarbene Kolbeninhalt in 150 ml Eiswasser gegossen und anschließend mit 2 n Schwefelsäure schwach angesäuert. Der entstandene flockige Niederschlag, wird abgesaugt, zweimal mit je 50 ml Wasser gewaschen und dann im Exsiccator über $CaCl_2$ getrocknet. Mehrere Male aus Methanol umkristallisiert erscheint die Verbindung LXXII in Form oranger Blättchen, die keinen exakten Schmelzpunkt zeigen, sondern sich ab 220°C unter Dunkelfärbung zu zersetzen beginnen. $FeCl_3$-Reaktion in Methanol: Braun.

Ausbeute: 17,1 g (79 % d. Th.)

4,400 mg Subst. 10,730 mg CO_2 1,980 mg H_2O
3,644 mg Subst. 0,218 ccm N_2 28°C 727 mm Hg
8,334 mg Subst. 8,900 mg $BaSO_4$

($C_{12}H_{11}ONS$	Ber.	C 66,35	H 5,11	N 6,45	S 15,10
(217,22)	Gef.	66,55	5,04	6,49	14,66

b) 1-(Phenylimino)-cyclohexen(2)-ol(3).(LXXIII).

Zu 0,93 g (0,01 Mol) frisch destilliertem Anilin werden in einem Reagenzglas 1,12 g (0,01 Mol) Dihydroresorcin gegeben. Unter ständigem Rühren mit einem Glasstab erwärmt man das immer zähflüssiger werdende Gemisch über einer Bunsenflamme so lange, bis es eine tiefgelbe Färbung zeigt. Nach dem Abkühlen wird mit dem Glasstab angerieben; dabei kommt es zu einer spontanen Kristallisation der Verbindung LXXIII.

Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Wasser erhält man farblose Kristalle, die bei 181°C unzersetzt schmelzen. $FeCl_3$-Reaktion in Methanol: Dunkelrot.

Ausbeute: 1,86 g (99,5 % d. Th.)

4,462 mg Subst. 12,548 mg CO_2 2,786 mg H_2O
3,811 mg Subst. 0,246 ccm N_2 28°C 747 mm Hg

$C_{12}H_{13}ON$	Ber.	C 76,95	H 7,01	N 7,48
(187,23)	Gef.	76,75	6,98	7,19

c) 1-(Phenylimino)-2-chlor-cyclohexen(2)-ol(3) (LXXIV).

0,93 g (0,01 Mol) Anilin (frisch dest.) werden zusammen mit 1,47 g (0,01 Mol) 2-Chlor-dihydroresorcin in 15 ml Eisessig gelöst und 10 Minuten lang auf 80°C erwärmt. Nach dem Abkühlen wird in 50 ml Eiswasser gegossen, anschließend die ausgefallenen gelben Flocken abgetrennt und mit 50 ml Eiswasser nachgewaschen. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Wasser erhält man farblose Kristalle, die bei 116°C schmelzen. $FeCl_3$-Reaktion in Methanol: Rotbraun.

Ausbeute: 1,95 g (88 % d. Th.)

4,931 mg Subst. 11,600 mg CO_2 2,378 mg H_2O
3,266 mg Subst. 0,194 ccm N_2 28°C 747 mm Hg

$C_{12}H_{12}ONCl$	Ber.	C 64,99	H 5,45	N 6,32
(221,68)	Gef.	64,94	5,41	6,62

d) 1-(2'-Amino-phenylimino)-2-chlor-cyclohexen(2)-ol(3) (LXXV).

1,08 g (0,01 Mol) gereinigtes o-Phenylendiamin werden zusammen mit 1,47 g (0,01 Mol) 2-Chlor-dihydroresorcin (LXIX) in 10 ml Pyridin gelöst, auf 40°C erwärmt und 2 Stunden bei dieser Temperatur gerührt.
Aufarbeitung: Der Kolbeninhalt wird abgekühlt und in 50 ml Eiswasser gegossen. Nun gibt man vorsichtig gerade soviel verd. Schwefelsäure zu, daß das Reaktionsprodukt in dichten, gelbgefärbten Flocken ausfällt. Letztere werden auf einer Nutsche gesammelt, mit 50 ml Eiswasser gewaschen und anschließend aus siedendem Wasser umkristallisiert. Man erhält farblose Pris-

men vom Schmelzpunkt 171°C. $FeCl_3$-Reaktion in Methanol: Rotbraun.

Ausbeute: 2,1 g (88 % d. Th.)

4,285 mg Subst. 9,642 mg CO_2 2,294 mg H_2O
0,303 mg Subst. 0,363 ccm N_2 28°C 739 mm Hg

$C_{12}H_{13}ON_2Cl$	Ber.	C 61,05	H 5,55	N 11,84
(236,69)	Gef.	61,41	5,49	12,12

4) Umsetzungen von 2-Chlor-dihydroresorcin (LXIX) mit Thiophenolen.

a) 2-Phenyl-mercapto-cyclohexandion(1,3) (LXXVI).

11 g (0,1 Mol) Thiophenol werden in 15,8 g (0,2 Mol) Pyridin gelöst und anschließend 14,7 g (0,1 Mol) 2-Chlor-dihydroresorcin (LXIX) unter ständigem Rühren in kleinen Anteilen zugegeben. Dabei steigt die Temperatur im Reaktionsgefäß auf 40°C an. Nach Abklingen dieser exothermen Reaktion wird noch 2 Stunden auf dem siedenden Wasserbad erhitzt.
Aufarbeitung: Nach dem Erkalten wird der Kolbeninhalt in 200 ml Eiswasser, das vorher mit 50 ml 2n Schwefelsäure versetzt wird, gegossen. Das Reaktionsprodukt fällt in Form farbloser Flocken aus. Letztere werden abgetrennt, einmal mit 50 ml Eiswasser gewaschen und anschließend aus siedendem Wasser umkristallisiert. Man erhält so farblose Nadeln, die bei 112°C schmelzen. Lit.: 112-113°C[42].

Ausbeute: 19 g (86,5 % d. Th.)

4,049 mg Subst. 9,771 mg CO_2 2,075 mg H_2O
7,101 mg Subst. 7,550 mg $BaSO_4$

$C_{12}H_{12}O_2S$	Ber.	C 65,47	H 5,49	S 14,56
(220,28)	Gef.	65,79	5,73	14,60

b) 2-(2'-Carbomethoxy-phenyl-mercapto)-cyclohexandion(1,3) (LXXVII).

16,8 g (0,1 Mol) Thiosalicylsäuremethylester werden mit 14,7 g (0,1 Mol) 2-Chlor-dihydroresorcin (LXIX) analog der unter IV/4a) gegebenen Vorschrift, umgesetzt.
Mehrere Male aus Wasser oder Methylcyclohexan umkristallisiert erhält man die Verbindung LXXVII in Form farbloser Stäbchen, die bei 134°C schmelzen. $FeCl_3$-Reaktion in Methanol: Braun.

Ausbeute: 22,8 g (82 % d. Th.)

4,840 mg Subst. 10,681 mg CO_2 2,208 mg H_2O
3,638 mg Subst. 1,400 ml J_2 0,02 n

$C_{14}H_{14}O_4S$	Ber.	C 60,42	H 5,08	S 11,95
(278,25)	Gef.	60,23	5,10	12,34

c) 2-(3-Methoxy-phenyl-mercapto)-cyclohexandion(1,3) (LXXVIII)

14,0 g (0,1 Mol) m-Methoxythiophenol werden mit 14,7 g (0,1 Mol) 2-Chlor-dihydroresorcin (LXIX) analog der Vorschrift IV/4a) umgesetzt.
Merhmals aus Methanol umkristallisiert schmelzen die farblosen Würfel der Verbindung LXXVIII bei 157°C. $FeCl_3$-Reaktion in Methanol: Braun.

Ausbeute: 20 g (80 % d. Th.)

$C_{13}H_{14}O_3S$	Ber.	C 62,37	H 5,64
(250,26)	Gef.	62,06	5,72

Literaturverzeichnis.

1 K. H. Schmidt, Dissertation, Erlangen 1962

2 H. Hacker, Diplomarbeit, Erlangen 1964

3 W. Korb, Dissertation, Aachen, 1965

4 Vu Thi Suu, N. P. Buu-Hoi und Dat Xuong, Bull. Soc. chim. (France), 112, 1875 (1962)

5 G. F. Smith, J. Chem. Soc. 1954, 3842

6 A. W. Weston u. R. G. Michaelis jr., J. Amer. Chem. Soc., 72, 1422 (1950)

7 I. Sveshnikov u. K. Levkoev J. Gen. Chem. (USSR), 10, 274 (1940); ref. in: C. A. 34, 7111 (1940)

8 Z. Arnold u. J. Zemlicka, Proc. Chem. Soc., 1958, 227 und in: Coll. Czech. Chem. Comm., 24, 2378-92 (1959)

9 W. Ziegenbein u. W. Lang, Chem. Ber., 93, 2743-49 (1960)

10 L. J. Bellamy: The Infra-red Spectra of Complex Molecules. Verl.: London Methuen+Co (1959)

11 J. Colthup, J. Opt. Soc. Amer., 40, 379 (1950)

12 Ch. Stokes, V. Grosse u. E. A. Nodiff, J. Amer. Chem. Soc., 74, 1974 (1952)

13 H. Habicht, Dissertation,Erlangen, 1958

14 H. Gilman, A. L. Jacoby u. H. A. Pacevitz, J. Org. Chem., 3, 122 (1939)

15 V. V. Ghaisas u. B. D. Tilak, Current Sci. (India), 22, 184 (1953); ref in: C. A. 48, 12732 a

16 a) H. D. Hartough: Thiophene and Its Derivatives. Verl: Interscience Publishers, Inc., New York (1952)
b) R. Duke u. G. F. Smith, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 12, 201, (1940)
c) H. D. Hartough: Condensed Thiophenes. Verl: Interscience Publishers, Inc., New York (1954)

17 E. Campaigne, J. Amer. Chem. Soc., 70, 1555 (1948)

18 Houben-Weyl, VII Tl. I, Sauerstoffverb. II, 473 (1954)

19 Houben-Weyl, VIII, Sauerstoffverb. III, 325 (1952)

20 K. v. Auwers u. W. Kohlhaas, Liebigs Ann. Chem., 437, 43 (1924)

21 A. N. Nesmeyanov, N. K. Kochetkov u. I. Rybinskaya, Isvest.

Akad. Nauk USSR, Otdel Khim. Nauk, 1950, 350-6; ref. in: C. A. 45, 1555 b-i (1951)
22 L. Claisen, Ber. dtsch. chem. Ges., 53, 325 (1920)
23 L. H. Briggs u. L. E. Colebrock, J. Chem. Soc., 1960, 2458
24 A. R. Katritzky u. J. M. Lagowsky, J. Chem. Soc., 1959, 657
25 R. Rippel, Dissertation, Erlangen 1965
26 Koji Nakanishi: Infra-red Absorption Spectroscopy. Verl.: Holden-Day, Inc., San Francisco (1962)
27 E. Benary u. A. Baravian, Ber. dtsch. chem. Ges., 48, 596 (1915)
28 H. Schädler, Dissertation, Erlangen 1960
29 L. C. Cheney u. I. R. Piening, J. Amer. Chem. Soc., 67, 729 (1945)
30 H. Meckl, Dissertation, Erlangen 1957
31 K. H. Büttner, Dissertation, Erlangen 1957
32 L. N. Ferguson, Chem. Rev., 38, 227 (1946)
33 M. Siply, Dissertation, Erlangen 1965
34 C. H. Stetter u. R. Lauterbach, Liebigs Ann. Chem., 655, 20-26 (1962)
35 O. A. Taylor, J. Chem. Soc., 1959, 2767
36 F. Horn, Dissertation, Erlangen 1965
37 I. Gajle, E. Gudriniece u. G. Vanag, Doklady Akad. USSR, 146 (1962), Nr. 4 S. 817-19
38 M. F. Satori, Chem. Rev., 63, 286 (1963)
39 H. J. Teuber u. D. Cornelius, Liebigs Ann. Chem., 671, 127 (1964)
40 G. R. Clemo u. D. G. Felton, J. Chem. Soc., 1951, 700
41 F. G. Mann u. T. J. Willcox, J. Chem. Soc., 1958, 1525
42 R. B. Mitra u. B. D. Tilak, C 3897 (1958)
43 R. B. Woodward u. R. H. Eastman, J. Amer. Chem. Soc., 68, 2229 (1946)

L e b e n s l a u f

Am 29. Juni 1935 wurde ich als Sohn des städt. Beamten Johann Hacker und seiner Ehefrau Karola, geb. Schopf in Nürnberg geboren.
Dort trat ich im September 1941 in die Volksschule ein. Nach Wiedereröffnung des Schulbetriebes im Dezember 1945 trat ich in die Dürer-Oberrealschule in Nürnberg ein und legte dort im Juni 1955 die Reifeprüfung ab.
Im Wintersemester 1955/56 begann ich das Chemiestudium an der Universität Erlangen, wo ich mich am 18. Dezember 1959 der Diplomchemiker-Vorprüfung und am 13. Dezember 1961 der Diplomchemiker-Hauptprüfung unterzog. Meine Diplomarbeit fertigte ich anschließend unter Leitung von Herrn Professor Dr. H. Fießelmann am Org. Chem. Institut der Universität Erlangen-Nürnberg an. Das Diplom erhielt ich am 30. Juli 1964.
Während der Semesterferien arbeitete ich regelmäßig in verschiedenen Industrielabors in Nürnberg und mehrere Male im Forschungslabor der Siemens-Schuckertwerke in Erlangen.
Vom 1. November 1964 bis 30. April 1966 war ich am Org. Chem. Institut der Universität als wissenschaftliche Hilfskraft angestellt.
Am 15. Dezember 1960 heiratete ich Fräulein Ursula Dreikorn.

Offsetdruck + Fotodruck
– J. Hogl, Erlangen, Brüxer Straße 9, (Nähe Röthelheimbad) Telefon 15336 –

Offsetdruck + Fotodruck

– J. Hogl, Erlangen, Brüxer Straße 9, (Nähe Röthelheimbad) Telefon 15336 –